

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Գ.Գ. ԹՈՔՄԱԶՅԱՆ, Լ.Վ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

ՄԻԶՏԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԸ ՈՐՈՇ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

Ուսումնական ձեռնարկ

ԵՐԵՎԱՆ
ԵՊՀ ՀՐԱՏԱՐԱԿՉՈՒԹՅՈՒՆ

2014

ՀՏԴ 547(07)
ՊՄԴ 24.2 ց 7
Թ 844

Հրատարակության է երաշխավորել
ԵՊՀ քիմիայի ֆակուլտետի գիտական խորհուրդը

Խմբագիր՝ քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր Ա. Փ. Ենգոյան

ԹԹՄՍԱԶՅԱՆ Գ. Գ., ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ Լ. Վ.

Թ 844 Միջֆազային կատալիզը որոշ օրգանական ռեակցիաներում: Ուսումնական ձեռնարկ բուհերի «Օրգանական քիմիա» մասնագիտության մագիստրատուրայի ուսանողների համար/ Գ. Գ. Թոքմազյան, Լ. Վ. Կարապետյան.– Եր.: ԵՊՀ հրատ., 2014.- 154 էջ:

Ձեռնարկում ներկայացված են օրգանական քիմիայում լայնորեն գործածվող միջֆազային կատալիզի եղանակի ընդհանուր հիմունքները և կիրառման ոլորտները, ինչպես նաև որոշ սինթեզների իրականացումը միջֆազային կատալիզի պայմաններում:

Նախատեսված է բուհերի «Օրգանական քիմիա» մասնագիտության մագիստրատուրայի «Միջֆազային կատալիզ» դասընթացն ունկնդրող ուսանողների, ինչպես նաև ասպիրանտների և գիտաշխատողների համար:

ՀՏԴ 547(07)
ՊՄԴ 24.2 ց 7

ISBN 978-5-8084-1835-6

© ԵՊՀ հրատարակչություն, 2014
© Թոքմազյան Գ.Գ., Կարապետյան Լ.Վ., 2014

Կրճատ անվանումների ցուցակ

Միջֆազային կատալիզատորներ

Ադոգեն 464 – տրիալկիլ (C₈-C₁₀) մեթիլամոնիումի քլորիդ
Ալիկվատ 336 – մեթիլտրիօկտիլամոնիումի քլորիդ
ԲՀԴՄԱՔ – բենզիլհեքսադեցիլդիմեթիլամոնիումի քլորիդ
ԲՏՄԱՔ – բենզիլտրիմեթիլամոնիումի քլորիդ
Կատամին-ԱԲ – դիմեթիլբենզիլալկիլ (C₁₀-C₁₈) ամոնիումի քլորիդ
ՀԴՏՄԱԲ – հեքսադեցիլտրիմեթիլամոնիումի բրոմիդ
ՏԲԱԲ – տետրաբութիլամոնիումի բրոմիդ
ՏԲԱՀՍ – տետրաբութիլամոնիումի հիդրոսուլֆատ
ՏԲԱՅ – տետրաբութիլամոնիումի յոդիդ
ՏԲԱՊՔ – տետրաբութիլամոնիումի պերքլորատ
ՏԲԱՔ – տետրաբութիլամոնիումի քլորիդ
ՏԲՀԴՖԲ – տրիբութիլհեքսադեցիլֆոսֆոնիումի բրոմիդ
ՏԴՏՄԱԲ – տետրադեցիլտրիմեթիլամոնիումի բրոմիդ
ՏՕՊԱՔ – տրիօկտիլպրոպիլամոնիումի քլորիդ
ՏԷԲԱՔ – տրիեթիլբենզիլամոնիումի քլորիդ
ՏԷԲԱ-ՕԻ – տրիեթիլբենզիլամոնիումի հիդրօքսիդ

Լուծիչներ

ԴՄՍՕ – դիմեթիլսուլֆօքսիդ
ԴՄՖԱ – դիմեթիլֆորմամիդ

Այլ հապավումներ

ԳՀՔ – գազ-հեղուկային քրոմատագրություն

Գ Լ ՈՒ Խ 1
ՄԻՋՖԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ
ՀԻՄՈՒՆՔՆԵՐԸ

Միջֆազային կատալիզի էությունը և եղանակի
ստեղծման պատմությունը

Միջֆազային կատալիզը (ՄՖԿ) **ոչ բևեռային և իոնական ռեագենտների** փոխադարձ անլուծելիության խնդրի լուծման ընդհանուր եղանակ է: ՄՖԿ-ի էությունը կայանում է նրանում, որ **չխառնվող ֆազերում գտնվող երկու միացությունները փոխազդում են շնորհիվ մի ջ ֆ ա զ ա յ ի ն տ ե դ ա փ ո խ մ ա ն կ ա տ ա լ ի զ ա տ ո թ ի:** Վերջինս հանդիսանում է **լիպոֆիլ (յուղասեր) կ ա տ ի ո ն ն ե թ ի աղբյուր** և իրականացնում է **իոնական ռեագենտի ա ն ի ո ն ի տեղափոխումը ջրային (կամ պինդ) ֆազից օրգանական ֆազ,** որտեղ և ընթանում է քիմիական ռեակցիան: Այս սահմանումը վերաբերում է չեզոք պայմաններում ընթացող ռեակցիաներին՝ ջրային լուծույթների կամ պինդ իոնական ռեագենտների օգտագործմամբ:

ՄՖԿ-ի ռեակցիաներին են դասվում նաև **այն պրոցեսները, որոնցում երկու ռեագենտները գտնվում են օ թ զ ա ն ա կ ա ն ֆ ա զ ու մ,** սակայն փոխազդում են **միայն պ ի ն դ կամ ջր ա յ ի ն ֆազում գտնվող հ ի մ ք ի ներկայությամբ,** որը ծնում է **ռեագենտներից մեկի անիոնը ֆազերի բաժանման սահմանում:** Այս դեպքում կատալիզատորի դերը կայանում է նրանում, որ այն նպաստում է **in situ** (այդ պահին միջավայրում) ծնված **անիոնի տեղափոխմանը ֆազերի բաժանման մակերեսից դեպի օրգանական ֆազի ծավալ:** Որպես **կատալիզատորներ** սովորաբար կիրառում են չորրորդային օնիումային աղերը և այն միացությունները, որոնք օժտված են կատիոնաստվատացնող կամ կատիոնակապող հատկություններով (կրաուն-էթերներ, կրիպտանոններ, պոդանոններ):

ՄՖԿ-ի գաղափարը ձևակերպվել է XX դարի 60-ական թթ. կեսերից մինչև 70-ական թթ. սկիզբը *Մթարքսի, Մակոշայի, Բրյոնդստրյոմի* աշխատանքներում, չնայած հայտնի էին մի

շարք երկֆազ համակարգերում ընթացող ռեակցիաների օրինակներ, որոնք կատալիզվում էին չորրորդային օնիումային աղերով: Տեղեկություններն այդ աշխատանքների և ՄՖԿ-ի զարգացման հիմնական փուլերի մասին ներկայացվել է *Ա. Թ. Բարայանի* և *Գ. Օ. Թորոսյանի* ակնարկային հոդվածում [23]:

Կախված ֆազերի ագրեգատային վիճակներից տարբերում են ՄՖԿ-ի երկու հիմնական տիպեր՝ **հ ե դ ու կ - հ ե դ ու կ** և **հ ե դ ու կ - պ ի ն դ** (վերջերս զարգանում է նաև գազ - հեղուկ ՄՖԿ): **“Միջֆազային կատալիզ”** (“phase transfer catalysis”) տերմինն առաջարկել է *Սթարքսը* և այժմ էլ առավել օգտագործելի է, չնայած հաճախ օգտագործվում է նաև *Մակոշայի* առաջարկած **“երկֆազ կատալիտիկ եղանակ”** անվանումը: ՄՖԿ-ի այն տարբերակը, որի ժամանակ օգտագործվում է միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորի *քանակաչափական* (ստեխիոմետրիկ) քանակություն կոչվում է (ըստ *Բրյոնդստրյումի*) **“խոնական զույգերի լուծահանման եղանակ”**: Օրգանական սինթեզում այս եղանակը կիրառվում է հազվադեպ, քան կատալիտիկը, սակայն որոշ դեպքերում, մասնավորապես, **մետաղօրգանական միացությունների ռեակցիաներում**, այն բավական օգտակար է:

ՄՖԿ-ի լայն տարածումն օրգանական սինթեզում պայմանավորված է նրա մի շարք առավելություններով **ն ու կ լ է ո-ֆ ի լ ո ե ա կ ց ի ա ն ե ր ի** իրականացման ավանդական միաֆազային եղանակների նկատմամբ: Նշենք այդ առավելություններից ամենակարևորները.

1. ՄՖԿ-ի կիրառումը թույլ է տալիս օգտագործել **ոչ բևեռային և քիչ բևեռային լուծիչներ** (մեթիլենքլորիդ, քլորոֆորմ, հեքսան, բենզոլ և այլն) թանկարժեք, բարձրաճեղ երկբևեռային ապրոտոն լուծիչների (ԴՄՄՕ, ԴՄՖԱ, հեքսամեթիլֆոսֆատրիամիդ $[(\text{CH}_3)_2\text{NP}=\text{O}]$) փոխարեն, որոնք բարդ է ստանալ անջուր վիճակում և որոնց օգտագործումը հաճախ դժվարացնում է վերջանյութերի անջատումը:
2. ՄՖԿ-ի ժամանակ **որպես հիմքեր օգտագործում են այինդ ալկալիները** կամ նրանց ջրային լուծույթները՝ հրդեհավտանգ և խոնավության նկատմամբ զգայուն ալ-

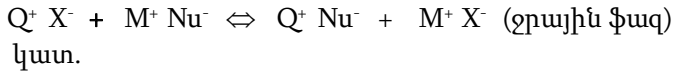
կալիական մետաղների, ակօքսիդների, հիդրիդների, ամիդների և մետաղօրգանական միացությունների փոխարեն: Մթնոլորտային խոնավությունից պաշտպանվելու **անհրաժեշտության բացառումը** կարևոր է ինչպես լաբորատոր աշխատանքների, այնպես էլ արդյունաբերության համար:

3. ՄՖԿ-ի ժամանակ իոնական ռեագենտների անիոնների տեղափոխումը ոչ բևեռային միջավայր բերում է **անիոնների ակտիվացմանն ու ռեակցիայի արագության աճմանն** երկֆազ համակարգերում:
4. Շատ հաճախ ՄՖԿ-ի օգտագործումը թույլ է տալիս **մեծացնել վերջանյութերի ելքը, կրճատել ռեակցիայի տևողությունը, բարձրացնել ռեզիո- և ստերեոսեկետիվությունը** համեմատած **ավանդական եղանակների հետ:**

Որոշ դեպքերում ՄՖԿ-ի պայմաններում իրականացվում են ռեակցիաներ, որոնք միաֆազ համակարգերում չեն ընթանում: ՄՖԿ-ի եղանակի հաղթական երթը բացատրվում է այս ակնհայտ առավելություններով, որոնցով էլ այն տարբերվում է հին ավանդական եղանակներից:

Ինչպես հետևում է եղանակի անվանումից միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորներն օգտագործվում են ռեակցիաները երկու չխառնվող ֆազերից բաղկացած համակարգում անցկացնելիս: Դրանք են **հ ե ղ ու կ – հ ե ղ ու կ** կամ **պ ի ն դ – հ ե ղ ու կ** համակարգերը: Ֆազերից մեկը (հեղուկ՝ սովորաբար ջրային, կամ պինդ) ներառում է հիմքը և (կամ) նուկլեոֆիլը: Երկրորդ ֆազը, որպես կանոն, սուբստրատի լուծույթն է որևէ օրգանական լուծիչում (որոշ դեպքերում լուծիչի դերը կատարում է ինքը սուբստրատը): Քանի որ **հիմք** կամ **նուկլեոֆիլ** **պարունակող ֆազը անլուծելի է սուբստրատ պարունակող ֆազում**, ապա **առանց միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորի ռեակցիան չի ընթանում**: Միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորի ավելացումը, որը պարունակում է լիպոֆիլ (յուղասեր) **կատիոն** և լուծվում է երկու ֆազերում, առաջ է բերում կատալիզատորի անիոնների փոխանակում ջրային (կամ պինդ) ֆազում

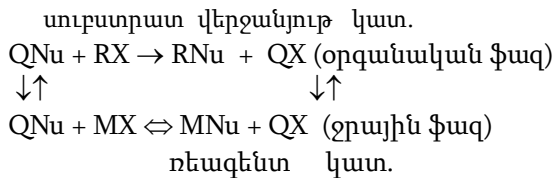
գտնվող **անիոնի** հետ: Եթե միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորի կատիոնը նշանակենք Q^+ , անիոնը՝ X^- , իսկ ջրային ֆազում գտնվող նուկլեոֆիլի կատիոնը՝ M^+ և համապատասխան անիոնը Nu^- , ապա ֆազերի միջև իոնական փոխանակումը կարելի է պատկերել հետևյալ հավասարման միջոցով.



Այնուհետև Q^+Nu^- -ն ջրային ֆազից անցնում է օրգանական ֆազ՝ հավասարակշռության հաստատումով.



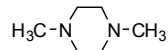
Օրգանական ֆազ անցած նուկլեոֆիլը ռեակցում է օրգանական ֆազում գտնվող **RX սուբստրատի հետ**: Նուկլեոֆիլի տեղակալման դեպքում Q^+ -ն իոնական զույգ է առաջացնում X^- հեռացող խմբի հետ, և այսպիսով կատալիտիկ ցիկլը փակվում է: Պրոցեսի ընդհանուր սխեման կարելի է պատկերել հետևյալ ձևով.



Հ ե ղ ու կ – պ ի ն դ համակարգում (որտեղ պինդ ֆազ են NaOH-ը, KOH-ը, K_2CO_3 -ը, Na_2CO_3 -ը) այդպիսի փոխանակում տեղի չի ունենում: Այս դեպքում ռեակցիաները, օրինակ, դեպրոտոնացումը, հավանաբար **ընթանում են ֆազերի բաժանման մակերեսին**, իսկ միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորը պարզապես նվազեցնում է ռեակցիայի էներգետիկ պատենշը (ինչպես հետերոգեն կատալիզի դեպքում):

Որպես **միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորներ** կարող են օգտագործվել **չ ո ր ր ո ր դ ա յ ի ն ա մ ո ն ի ու ա-**

յ ի ն և ֆ ո ս ֆ ո ն ի ու մ ա յ ի ն ա դ ե ր ը: Առավել հաճախ օգտագործում են տրիէթիլբենզիլամոնիումի քլորիդը (ՏԷԲԱՔ), տետրաբութիլամոնիումի քլորիդը (ՏԲԱՔ), մէթիլտրիօկտիլամոնիումի քլորիդը (ալիկվատ 336), տրիալկիլ (C_8-C_{10}) մէթիլամոնիումի քլորիդը (ադոգեն 464), տետրաբութիլամոնիումի հիդրոսուլֆատը (ՏԲԱՀՍ), բենզիլտրիմէթիլամոնիումի քլորիդը, տրիմէթիլօկտադէցիլամոնիումի բրոմիդը, տրիբութիլհէքսադէցիլֆոսֆոնիումի բրոմիդը (ՏԲՀԴՖԲ): Նկարագրվել է **ա ր ս ո ն ի ու մ ա յ ի ն ա դ ե ր ի** կիրառումը, օր.՝ տետրաֆենիլարսոնիումի քլորիդը: Առաջարկվել է կիրառել նաև **տարաբնույթ ամիններ** և **դիամիններ** (N,N' -դիմէթիլպիպերազին՝



N,N,N',N' -տետրամէթիլէթիլենդիամին, N -բութիլպիպերիդին, տրիալկիլամիններ և այլն): Յույց է տրվել նաև, որ պինդ-հեղուկ համակարգում առավել հարմար է օգտագործել **կրաուն-էթերների** (18-կրաուն-6, դիբենզո-18-կրաուն-6, դիցիկլո-հէքսանո-18-կրաուն-6) և **կրիպտանդների** (օր.՝ 1,10-դիագա-4,7,13,16,21,24-հէքսաօքսաբիցիկլո[8.8.8]-հէքսակոգան) կատալիտիկ քանակները: Ամոնիումային և ֆոսֆոնիումային աղերը կարող են օգտագործվել պոլիմերային հիմքի կամ սիլիկագելի վրա նստեցված: Կարելի է օգտագործել **պոլիմերակապված կրաուն-էթերներ** (օր.՝ 18-կրաուն-6) կամ **կրիպտանդներ**: Անկասկած, որպէս միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորներ կարող են ծառայել **այն միացությունները, որոնք ունակ են իոնական զույգեր առաջացնել անիոնների կամ կոմպլէքսներ կատիոնների հետ**: Որպէս միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորներ նախընտրելի են **առավել էծան և մատչելի չորրորդային ամոնիումային աղերը**: Փորձնական տվյալների համաձայն այդ աղերն իրենց կատալիտիկ ազդեցությամբ չեն զիջում, իսկ որոշ դեպքերում նաև գերազանցում են կրաուն-էթերներին և կրիպտանդներին **հեղուկ - հեղուկ** համակարգում և շատ դեպքերում բավական արդյունավետ են նաև **պինդ – հեղուկ** համակարգում: Տարբեր չորրորդային ամոնիումային աղերի մոտ **կատալիտիկ ակտիվությունը տարբեր է**, որն այդքան էլ **էական չէ** և ուստի կատալիզատորը փոփոխելով հազիվ թէ հնարավոր լինի լավացնել սինթեզի արդյունքները: Օգտագործ-

վող **կատալիզատորի քանակը** սովորաբար կազմում է 1–10% (մոլ): *Բրյոնդստրյումը* մշակել է ՄՖԿ-ի եղանակ կատալիզատորի քանակաչափական քանակները (կիրառվում է հիմնականում տետրաբութիլամոնիումի հիդրոսուլֆատը): Այդ եղանակը կոչվում է **“իռնակա ն զույգերի լուծահանման եղանակ”**: Հարկ է նշել, որ մեծամասամբ այդ պայմաններում ընթացող ռեակցիաներն ընթանում են նաև ՄՖԿ-ի կատալիտիկ քանակներ օգտագործելիս: Միայն որոշ դեպքերում արդյունքները պակաս գոհացուցիչ են, քան կատալիզատորի քանակաչափական քանակներ օգտագործելիս, ինչը ստեղծում է մի շարք անհարմարություններ կապված ռեակցիայի վերջանյութերի անջատման և մաքրման հետ, ինչպես նաև թանկացնում է սինթեզը:

Մենք կդիտարկենք **կատալիտիկ քանակներով** ՄՖԿ-ի օգտագործումը հեղուկ – հեղուկ և պինդ – հեղուկ համակարգերում, չքննարկելով **իոնական զույգերի լուծահանման** գործնական եղանակը և **կրաուն-էթերների** և **կրիպտանդների** քանակաչափական քանակների օգտագործմամբ հոմոգեն համակարգերում ընթացող ռեակցիաները:

Որպես **օրգանական ֆազ** ՄՖԿ-ի պայմաններում սովորաբար օգտագործում են բենզոլը, դիքլորմեթանը, տետրաքլորմեթանը, 1,2-դիքլորմեթանը, հազվադեպ՝ դիէթիլէթերը, էթիլացետատը կամ ացետոնը: Հաճախ ռեակցիան իրականացնում են առանց լուծիչի, որոշ դեպքերում լուծիչ է ծառայում սուրստրատը (օր.՝ քլորոֆորմը դիքլորկարբեն ծնելիս): **Ջրային ֆազ** են ծառայում որոշ աղերի և ալկալիների (NaOH , KOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 և այլն) ջրային լուծույթները. առավել հաճախ օգտագործում են ալկալիների 50%-անոց լուծույթները, հազվադեպ՝ նոսրերը (5–10%-անոցները): Պինդ – հեղուկ համակարգում պինդ ֆազ են հանդիսանում մանրացված աղերը կամ ալկալիները:

Որպես կանոն, ռեակցիաներն ընթանում են ռեակցիոն խառնուրդի **շատ արագ խառնման** պայմաններում: Շատ հաճախ ՄՖԿ-ի պայմաններում ռեակցիաներն ուղեկցվում են ջերմության անջատմամբ (էկզոթերմ): Այդ դեպքերում անհրաժեշտ է սառեցում (սովորաբար ջերմաստիճանը կարգավորում են

այնպես, որ այն չգերազանցի լուծիչի եռման ջերմաստիճանը): Որոշ դեպքերում ռեակցիան կատարում են ցածր (0-5°C) կամ սենյակային ջերմաստիճանում: Առավել հաճախ՝ 40-60°C ջերմաստիճաններում:

Այսպիսով, ՄՖԿ-ի հիմքում ընկած են հետևյալ հիմնական սկզբունքները.

- 1) լուծույթում կատիոնների հատկությունների փոփոխությունը հանգեցնում է անիոնների հատկությունների փոփոխությանը,
- 2) լիպոֆիլ (յուղալուծ) կատիոնների հետ ասոցված անիոնները ներմուծվում են ոչ բևեռային միջավայր, որտեղ անիոնները կարող են հեշտ շփվել օրգանական սուրստրատների հետ և լինել բարձրակտիվ:

Եղանակի **առավել լուրջուն են.**

1. Բացառվում է **թանկարժեք անջուր լուծիչների օգտագործումը:**
2. Զգալիորեն մեծացնում է անիոնների ռեակցիաների արագությունը ոչ բևեռային միջավայրերում:
3. Ռեակցիայի ընթացքում առաջացող անիոններն անցնում են օրգանական ֆազից ջրային կամ պինդ ֆազ:
4. Եղանակը շատ հարմար է արդյունաբերական պրոցեսների համար. այն հեշտ ավտոմատացվում է և նվազեցնում արդյունաբերական ծախսերը:
5. Ռեակցիայի **տևողությունը** սովորաբար մեծ չէ համեմատած այլ եղանակների հետ:
6. Ռեակցիայի **վերջանյութերի ելքերը** սովորաբար ավելի բարձր են, նրանց **մաքրությունը ավելին է**, քան ավանդական եղանակներ կիրառելիս:
7. Որպես կանոն, ռեակցիաներն ընթանում են ավելի **ընտրողաբար** (սելեկտիվ):
8. Ռեակցիայի մեջ կարելի է ներմուծել միացություններ, որոնք զգայուն են հիդրոլիզի, ալկալիների ազդեցության, իզոմերման և որոշ այլ գործոնների նկատմամբ:
9. Մեծ առավելություն է թանկ, խոնավության նկատմամբ զգայուն, հրդեհավտանգ ալկալիական մետաղների, նրանց հիդրիդների, ալկօքսիդների, մետաղօրգանական

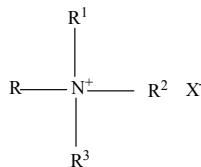
միացությունների փոխարեն **ալկալիների ջրային լուծույթների կամ մանրացված պինդ ալկալիների օգտագործումը**, ինչպես նաև խոնավությունից չպաշտպանելու հնարավորությունը:

10. Օրգանական միացությունների ռեակցիոնունակության **փոփոխումը** ՄՖԿ-ի պայմաններում ռեակցիաներն իրականացնելիս և սովորական (ավանդական) պայմաններում **չընթացող** ռեակցիաների իրականացումը:
11. Օպտիկապես ակտիվ միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորներ (օր.՝ *N*-բենզիլ- կամ *N*-դոդեցիլ-*N*-մեթիլէֆեդրինիումի բրոմիդի և այլն) օգտագործելիս կարելի է կատարել **մասնակի ասիմետրիկ սինթեզ**:

Միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորներ

1. Չորրորդային օնիումային աղեր

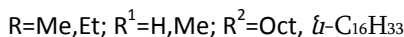
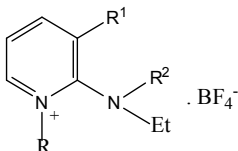
Ամոնիումի, ֆոսֆոնիումի և արսոնիումի շատ չորրորդային աղեր օժտված են ջրային ֆազից օրգանական ֆազ տարբեր **անիոններ տեղափոխելու** ունակությամբ: Էժանության, մատչելիության և պատրաստման պարզության պատճառով առավել լայն կիրառություն ունեն տետրաալկիլամոնիումային աղերը:



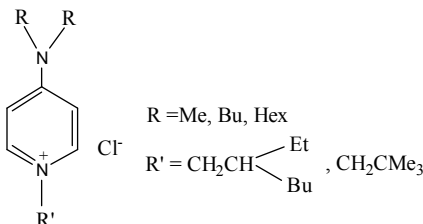
Նրանց՝ որպես անիոնային մասնիկներ միջֆազային փոխադրողների կիրառման արդյունավետությունը պայմանավորված է ինչպես **կատիոնի հատկություններով**՝ լի պոֆիլուսմբ, որով որոշվում է այդ աղերի գտնվելու միջավայրը (օրգանական կամ ջրային ֆազ) և լուծահանող (էքստրակտող) հատկությամբ, այնպես էլ **X⁻ անիոնի բնույթով**,

որով որոշվում է նրանց իոնափոխանակման ունակությունը **ռեազենտի անիոնի հետ**: Գործնականում առավել հաճախ օգտագործվող նշված չորրորդային ամոնիումային աղերի թվին են դասվում **տետրաբութիլամոնիումի քլորիդը, բրոմիդը և հիդրոսուլֆատը, տրիէթիլբենզիլամոնիումի, տրիօկտիլմեթիլամոնիումի** (առետրական անվանումը *Aliquat 336*), **տրիալկիլ(C₈-C₁₀)մեթիլամոնիումի** (*Adogen 464*) և **տրիբութիլբենզիլամոնիումի քլորիդները**: Ֆոսֆոնիումի չորրորդային աղերն օգտագործվում են համեմատաբար քիչ, նրանցից առավել մատչելի են **տետրաբութիլֆոսֆոնիումի քլորիդը և տրիբութիլհեքսադեցիլֆոսֆոնիումի բրոմիդը**: Թունավոր **արսոնիումային աղերն** օգտագործվում են խիստ հազվադեպ, հիմնականում միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորների համեմատական ակտիվությունն ուսումնասիրելիս: Չորրորդային օնիումային աղերի միակ **թերությունը** նրանց **համեմատաբար ցածր ջերմային և քիմիական կայունությունն** է, հատկապես ալկալիների ներկայությամբ, ինչը պայմանավորված է նրանց **հոֆմանյան ճեղքման ենթարկվելու հակվածությամբ**: Հաճախ այս հանգամանքը չի հանդիսանում լուրջ խոչընդոտ, քանի որ ՄՖԿ-ի ռեակցիաների մեծ մասը կատարվում է **բավական մեղմ պայմաններում** և սովորական օնիումային աղերը կայուն են երկար ժամանակ: Չնայած ռեակցիայի ընթացքում կատալիզատորը քայքայվում է, սակայն նրա կատալիտիկ ակտիվությունը **հաճախ չի փոխվում**, քանի որ ռեակցիոն համակարգում առկա ալկիլոդ ազենտները փոխազդում են աղերի քայքայումից առաջացած **տրիալկիլամինների** կամ **ֆոսֆինների** հետ և առաջացնում չորրորդային իոններ: Չորրորդային օնիումային աղերի կայունության ուսումնասիրումը ՄՖԿ-ի պայմաններում ջրային ալկալու ներկայությամբ ցույց է տվել, որ $R_4N^+X^-$ աղերը **քիմիապես շատ ավելի կայուն են, քան նմանօրինակ** կառուցվածքի ֆոսֆոնիումային աղերը, սակայն **ջերմակայունության տեսակետից** ավելի կայուն են ֆոսֆոնիումային աղերը: $R_4Z^+X^-$ ($Z=N,P$) աղերի կայունությունը նվազում է ջրային ֆազում ալկալու կոնցենտրացիան մեծացնելիս և անիոնի չափերը փոքրացնելիս ($I^- > Br^- > Cl^-$):

Սովորական **չորրորդային պիրիդինիումային աղերի** կիրառումը որպես միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորներ **քիչ արդյունավետ է**: Սակայն հետևյալ կառուցվածքի 2-դիալկիլամինոպիրիդինիումի աղը հանդիսանում է ակտիվ և ռեակցիայի միջֆազային տեղափոխման ակտիվ կատալիզատոր:

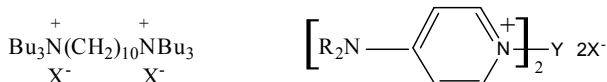


Արոմատիկ նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաներում արդյունավետ միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորներ են նաև **N-ալկիլ-4-(N',N'-դիալկիլամինո)պիրիդինիումի** աղերը,

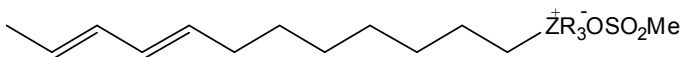


որոնք 100 անգամ ավելի կայուն են, քան **տետրաբութիլամոնիումի բրոմիդը** և կարող են կիրառվել ոչ բևեռային լուծիչներում կամ առանց լուծիչ ընթացող ռեակցիաներում **~200°C** ջերմաստիճաններում: Սակայն ալկալու ներկայությամբ նշված միացությունները կայուն չեն:

Որպես միջֆազային տեղափոխիչներ օգտագործվում են հետևյալ բիս-չորրորդային աղերը՝



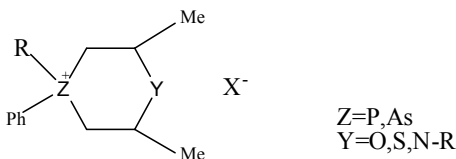
ինչպես նաև 1,3-դիեն պարունակող չորրորդային աղերը՝



R=ալկիլ; Y=ալկիլեն, CH₂CH₂OCH₂CH₂; Z=N,P

Այս համակարգերը ռեակցիայի ավարտից հետո քանակապես հեռանում են օրգանական ֆազից՝ սիլիկազելի վրա իմմոբիլիզացված դիենոֆիլի (տրիագոլիդիոնի) ներմուծմամբ, ապա ֆիլտրմամբ:

Միջֆազային տեղափոխման ունակությամբ են օժտված նաև **ցիկլիկ ֆոսֆոնիումային** և **արսոնիումային աղերը**.

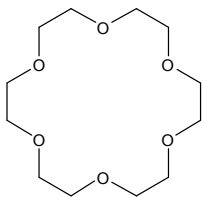


2. Մակրոցիկլիկ պոլիեթերներ (կրաուն-եթերներ և կրիպտանդներ)

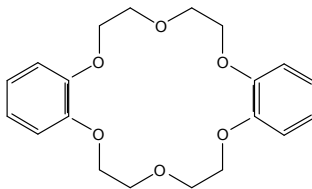
Պեդերսենի կողմից մակրոցիկլիկ պոլիեթերների (կրաուն-եթերների և կրիպտանդների) **կոմպլեքսագոյացող** և **սուլվատացնող** հատկությունների հայտնաբերումը օրգանական քիմիայի վերջին տարիների կարևորագույն նվաճումներից է: Այս միացությունների հազվագյուտ հատկությունները (մետաղների աղերի, այլ իոնական, չեզոք անօրգանական և օրգանական մոլեկուլների հետ **յուրահատուկ կոմպլեքսագոյացումը**, իոնական ռեագենտները ջրային կամ պինդ ֆազից օրգանական ֆազ տեղափոխելու ունակությունը, իոնական ռեագենտների **սուլյուբիլացումը**, այսինքն լուծելի դարձնելը ոչ բևեռային միջավայրում, և **անիոնների ակտիվացումը**) մեծացնում են հետաքրքրությունն այս տիպի միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորների նկատմամբ: Ինտենսիվ ուսումնասիրվում

են կրաուն-եթերների, կրիպտանդների, նրանց նմանակների և ածանցյալների սինթեզի եղանակները, ֆիզիկաքիմիական, թունաբանական և կատալիտիկ հատկությունները:

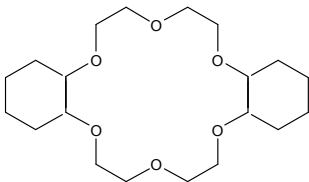
Որպես միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորներ **կրաուն-եթերները** կիրառվել են XX դ-ի 70-ական թթ. սկզբից: ՄՖԿ-ի պրակտիկայում լայն տարածում են ստացել 18-կրաուն-6, դիբենզո-18-կրաուն-6, դիցիկլոհեքսան-18-կրաուն-6 և 15-կրաուն-5 եթերները:



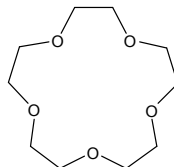
18-կրաուն-6



դիբենզո-18-կրաուն-6



դիցիկլոհեքսան-18-կրաուն-6

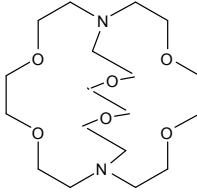


15-կրաուն-5

ՄՖԿ-ի համար մեծ հետաքրքրություն են ներկայացնում **կրաուն-եթերների կոմպլեքսները նատրիումի և կալիումի իոնների հետ**, քանի որ այս մետաղների աղերը առավել տարածված իոնական ռեագենտներ են: K^+ իոնների հետ կոմպլեքսագոյացման համար ավելի հարմար են 18-անդամանի մակրոցիկլերը, որոնց խոռոչների տրամագիծը (2,6–3,2Å) համապատասխանում է **կալիումի իոնի տրամագծին** (2,66Å): 15-Կրաուն-5 և այլ 15-անդամանի կրաուն-եթերները (խոռոչի տրամագիծը 1,7–2,2Å) առավել կայուն կոմպլեքսներ են առաջացնում **Na^+ իոնների հետ** (իոնական տրամագիծը 1,94Å): Լիպոֆիլ կրաուն-եթերային թաղանթի առաջացումը ալկալիական մետաղի կատիոնի շուրջը

թույլ է տալիս լուծել օրգանական և անօրգանական աղերը ոչ բևեռային միջավայրում: Այդ դեպքում առաջացող իոնական զույգի անիոնն օժտված է ավելի բարձր ռեակցիոնունակությամբ՝ ի հաշիվ կատիոն-անիոն փոխազդեցության նվազեցման: Այս էֆեկտը ի հայտ է գալիս նաև այն դեպքերում, երբ անօրգանական աղը լուծելի է օրգանական ֆազում, այսինքն ապրոտոն բևեռային լուծիչներ օգտագործելիս:

Ազամակրոցիկլիկ եթերները՝ կրիպտանոնները (օր.՝ առավել մասշեղի [2.2.2]-կրիպտանոնը)

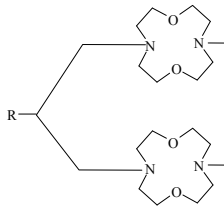


ալկալիական մետաղների կատիոնների հետ առաջացնում են ավելի ամուր կոմպլեքսներ (այսպես կոչված *կրիպտատներ*): Կատիոն-անիոնային փոխազդեցությունն այս կոմպլեքսներում նվազագույն է, այդ պատճառով էլ *կրիպտատների* անիոններն օժտված են ավելի մեծ ռեակցիոնունակությամբ, քան **կրաուն-եթերների կոմպլեքսները:**

Մակրոցիկլիկ պոլիեթերների կիրառումն օրգանական սինթեզում շատ բազմազան է, ՄՖԿ-ի բազմաթիվ ռեակցիաներ, որոնք կատալիզվում են կրաուն-եթերներով և կրիպտանոններով ամփոփվել են [5] մենագրության մեջ: Հայտնի են կրաուն-եթերների ներկայությամբ ազոտ պարունակող հետերոցիկլների և մետաղօրգանական միացությունների միջև ընթացող երկֆազային ռեակցիաներ: Նկարագրվել են նաև **սիլակրաուն-եթերների** որոշ ներկայացուցիչներ, որոնք կիրառվում են որպես միջֆազային տեղափոխիչներ, և շատ քիրալ **կրաուն-եթերներ**, որոնք կիրառվում են ասիմետրիկ սինթեզում:

Վերջին ժամանակներում սինթեզվել են մեծ թվով մակրոցիկլեր, որոնցից շատերը հանդիսացել են արդյունավետ միջֆազային կատալիզատորներ: Նրանց թվում են **պոլիթիաեթերների սուլֆօքսիդները** և **ցիկլիկ էթերները**, որոնք կատալիզում են որոշ նուկլեոֆիլ ռեակցիաներ:

Անօրգանական աղերի ոչ բևեռային օրգանական լուծիչներում **սոլյուբիլացման** համար շատ արդյունավետ են **լիպոֆիլ կարկասային լիգանդները**, օր.



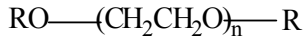
Կոշտ հիմնականախքի (կարկասի) առկայության շնորհիվ այս միացություններն առաջացնում են շատ կայուն կոմպլեքսներ Na^+ իոնի հետ ոչ բևեռային միջավայրում՝ անգամ հիդրոֆիլ և դժվար բևեռելի անիոնների (F^- , OH^-) ներկայությամբ: Նրանք նաև ակտիվորեն կատալիզում են **β -էլիմինացման** և **թթվածնով անիոնների օքսիդացման միջֆազային ռեակցիաները**:

Ի տարբերություն չորրորդային օնիումային աղերի, **կրաուն-միացությունները ջերմա- և քիմիապես կայուն** են, սակայն նրանց կիրառումը սահմանափակ է հիմնականում նրանց սինթեզի բարդության և թանկության պատճառով: Նույնիսկ ամենատարածված և առևտրական տեսակետից մատչելի կրաուն-թերերը 50–100 անգամ ավելի թանկ են, քան տետրաալկիլամոնիումային աղերը:

3. Բաց շղթայով պոլիթերներ (պոդանոներ)

Բաց շղթայով պոլիթերները (**պոդանոները**) կիրառվում են որպես միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորներ XX դ-ի 70-ական թթ-ից: Կրաուն-թերերի նման, այդ համակարգերը կոմպլեքսներ են առաջացնում ալկալիական և հողալկալիական մետաղական կատիոնների հետ և, հետևաբար, ընդունակ են լուծելի դարձնել (սոլյուբիլացնել) այդ մետաղների աղերը ոչ բևեռային միջավայրում: Պոդանոների կիրառումը ՄՖԿ-ում ստացել է լայն տարածում, քանի որ այդ դասի կրաուն-միացություն-

ների պարզագույն ներկայացուցիչները՝ **պոլիէթիլենգլիկոլները (ՊԷԳ)** և նրանց **դիմերիկթերները** մատչելի են, էժան և արտադրվում են արդյունաբերական ծավալներով:



R=H, Me

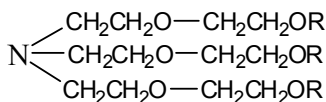
Կարևոր է նաև նրանց **պարզ ռեզեներացման և կրկնակի օգտագործման հնարավորությունը**: Թեև ակալիական մետաղների կրաուն-էթերային կոմպլեքսների կայունության հաստատունները զգալիորեն մեծ են, քան պոդանոնների հետ առաջացրած կոմպլեքսներինը, **նրանց կատալիտիկ ակտիվությունը համեմատելի է**, իսկ որոշ դեպքերում գերազանցում է կրաուն-էթերների ակտիվությունը, ինչը թույլ է տալիս դրանք օգտագործել անիոնների մասնակցությամբ տարբեր երկֆազ ռեակցիաներում, հատկապես՝ հեղուկ – պինդ համակարգերում: Այս միացություններով են կատալիզվում **դեհիդրոհալոգենացումը, ալդոլային կոնդենսումը, ակիլարիլէթերների սինթեզը, պերմանգանատ-իոնով օքսիդացումը, բորհիդրիդ-իոնով վերականգնումը, տրիարիլֆոսֆատների ստացումը**:

Կատիոնների հետ կոմպլեքսներ առաջացնելու և միջֆազային ազենտներ ծառայելու ունակությամբ օժտված են նաև ծայրային էլեկտրոնոդոնոր խմբերով չեզոք ճյուղավորված մոլեկուլները՝ **պոլիպոդանոնները՝ “ուրոտնուկ-մոլեկուլները”**՝ բենզոլի, 1,3,5-տրիազինի, ցիկլոտրիվերատրիլենի և պենտատերիտրոլի հիմքի վրա:

Պոլիպոդանոնները, գծային պոլիէթերների նման, օգտագործվում են հիմնականում **հեղուկ - պինդ** համակարգերում ՄՖԿ-ի ռեակցիաներում և հազվադեպ՝ **հեղուկ - հեղուկ** համակարգերում: Պոլիպոդանոնների կիրառումը սահմանափակված է նրանց մեծ մոլեկուլային զանգվածով, քանի որ անգամ կատալիզատորի ցածր կոնցենտրացիայի դեպքում անհրաժեշտ է նրա մեծ քաշային քանակ:

Պոլիպոդանոնների այլ ներկայացուցիչները՝ **տրիս(պոլիօքսիալկիլ)ամինները**, որոնք անվանում են նաև **ացիլիկ կրիպ-**

տանդներ, ստացվել և կիրառվում են ՄՖԿ-ի ռեակցիաներում համեմատաբար ուշ: Այդ միացությունները հեշտ ստացվում են դիէթիլենգլիկոլի մոնտերներների փոխազդեցությամբ ամոնիակի հետ Ռենեյի նիկելի ներկայությամբ: Տրիս(3,6-դիօքսահետատիլ)ամինը (TDA-1, R=Me, Et) բնութագրվում է բարձր կատալիտիկ ակտիվությամբ ալիֆատիկ և արոմատիկ նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաներում հեղուկ – պինդ համակարգերում: Ներքոբերյալ կատալիզատորները՝

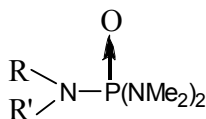


TDA-1

ջերմակայուն են և հաջողությամբ կիրառվել են նաև Ուլմանի ռեակցիայում (պղնձի աղերի հետ համակցված) 180°C ջերմաստիճանում: TDA-1 ներկայումս առևտրական իմաստով մատչելի է և օգտագործվում է շատ միջֆազային ռեակցիաներում:

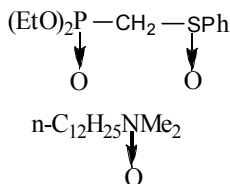
4. Միջֆազային այլ տեղափոխիչներ

Որպես միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորներ օգտագործվում են **ֆ ո ս ֆ ա տ ր ի ա մ ի դ ն ե ր ը** (պարունակում են երկար ալկիլային շղթաներ ազոտի ատոմներից մեկի մոտ)



P,S - օ ք ս ի դ ն ե ր ը

N - օ ք ս ի դ ը

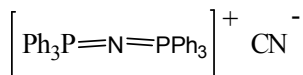


պ ո լ ի ա մ ի ն ն ե ր ը (օժտված են կատիոնաստվատացնող հատկությամբ):

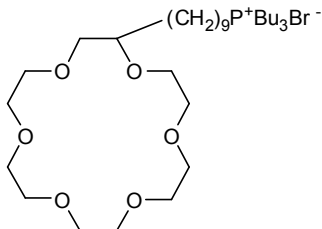


Որոշ միջֆազային ռեակցիաներում կատալիտիկ ակտիվություն ունեն նաև սովորական **տրիալկիլամինները**, ինչը պայմանավորված է նրանց *in situ* չորրորդային ամոնիումային աղեր առաջացնելու ունակությամբ: Էսթերների հիդրոլիզը ՄՖԿ-ի պայմաններում արագացնում են որոշ **մետաղօրգանական աղեր**: Հայտնաբերվել է նաև **ֆորմամիդի** կիրառման հնարավորությունը որպես միջֆազային տեղափոխման կատալիզատոր մի շարք նուկլեոֆիլ ռեակցիաներում հեղուկ – պինդ համակարգերում:

Ալկիլ- և ագիլիալոգենիդներում հալոգենի ցիանիդ-անիոնով նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաները CH_2Cl_2 – ջրային KCN համակարգում արդյունավետ կատալիզում է **տրիֆենիլ- (*P,P,P*-տրիֆենիլֆոսֆինիլդատո-*N*)-ֆոսֆոցիանիդը**



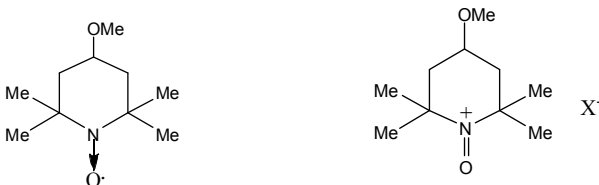
Հետաքրքիր փորձ է կատարվել մի մոլեկուլի մեջ միացնելու կրաուն-էթերային և չորրորդային օնիումային ֆրագմենտները և պատրաստել **կրաուն-ֆոսֆոնիումային աղ**:



Այս կատալիզատորը ացետոնիտրիլում ընթացող **1-քլոր-բութանի** և **չոր KCN-ի ռեակցիայում** ավելի ակտիվ է, քան կառուցվածքով նրան նման **կրաուն-էթերը**, որը $-P^+Bu_3Br^-$ խմբի փոխարեն պարունակում է $-OCH_2Ph$ խումբը, և **տրիբութիլ-դեցիլֆոսֆոնիումի բրոմիդը**: Սակայն կրաուն-էթերի և ֆոսֆոնիումային աղի մեխանիկական խառնուրդը ցուցաբերում է այնպիսի կատալիտիկ ակտիվություն, ինչպիսին վերը նշվածը, այսինքն մոլեկուլում երկու կատալիտիկ կենտրոններն ազդում են **ա դ ի տ ի վ**, սակայն առանց **ս ի ն եր գ ի գ մ ի**:

Մ ի ն եր գ ի կ էֆեկտը հայտնաբերվել է չորրորդային ամոնիումային աղի, կրաուն-էթերի կամ պոլիէթիլենգլիկոլի խառնուրդը մալոնաթթվի էսթերի ալկիլման ռեակցիաներում օգտագործելիս:

Առաջնային սպիրտների ընտրողական օքսիդացումը ալդեհիդների և երկրորդայիններին՝ կետոնների CH_2Cl_2 – ջրային $NaClO$ համակարգում շատ արդյունավետ կատալիզում է **4-մեթ-օքսի-2,2,6,6-տետրամեթիլպիպերիդին-1-օքսիդը**, որից *in situ* ծնվում է **օքսաամոնիումային աղը**, որն էլ իրական օքսիդիչն է:

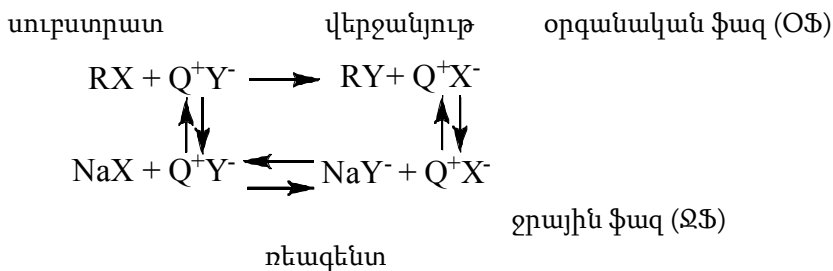


Բացի քննարկված կատալիզատորներից վերջերս առաջարկվել են **միջֆազային փոխադրողների նոր տիպեր՝ անցումային մետաղների կատիոնային և անիոնային կոմպլեքսները**, որոնք հանդիսանում են բիֆունկցիոնալ մետաղակոմպլեքսային և միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորներ: Կարբենների և նիտրենների մասնակցությամբ ռեակցիաներում արդյունավետ են **բետաինները**՝ ամինա- և հիդրազինաթթուների հիմքի վրա:

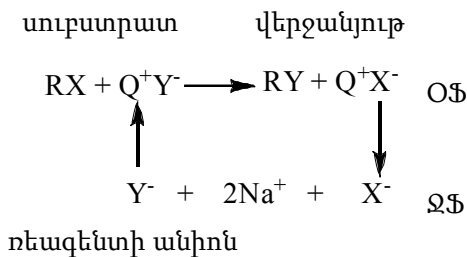
I. Հեղուկ - հեղուկ երկֆազ կատալիտիկ համակարգեր

1. Ռեակցիաներ չեզոք միջավայրում

Չեզոք երկֆազ հեղուկ – հեղուկ համակարգը ներառում է **սուբստրատի լուծույթը քիչ բևեռային օրգանական լուծիչում և ռեագենտի ջրային լուծույթը**: *Մթարքսը* ցույց է տվել, որ **1-քլոր-օկտանի և ջրային նատրիումի ցիանիդի** երկֆազ ռեակցիոն խառնուրդը 100°C-ում 2 շաբաթ խառնելիս տեղի չի ունենում ալիֆատիկ նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիա: Q^+X^- տիպի [օր.՝ $Bu_3P^+(n-C_{16}H_{33})Cl^-$] չորրորդային օնիումային աղի կատալիտիկ քանակը հարուցում է ռեակցիան, որն ավարտվում է մի քանի ժամում և ստացվում է **1-ցիանոօկտան** գրեթե քանակական ելքով: *Մթարքսը* հետազոտել է ևս մի շարք երկֆազ ռեակցիաներ անօրգանական անիոնների մասնակցությամբ և **առաջարկել օնիումային աղի ազդման մեխանիզմը**, որը հիմնված է ջրային ֆազից օրգանական ֆազ կատալիզատորի կատիոն – **ռեագենտի անիոն** Q^+Y^- իոնական զույգի լուծահանման վրա (*Մթարքսի կատալիտիկ ցիկլ*):



Հետագա հետազոտությունները ցույց են տվել, որ մեծ ակտիվությամբ են օժտված ՄՖԿ-ում օգտագործվող **լիպոֆիլ չորրորդային օնիումային աղերը**, որոնք բացառապես տեղայնացված (լոկալիզացված) են օրգանական ֆազում, և **կատալիզատորի տեղամիոխումը ջրային ֆազ չի հանդիսանում անիոնային փոխանակման անհրաժեշտ փուլ**, այն իրականանում է **ֆազերի բաժանման սահմանում**:



Այսպիսով, որոշակի ռեակցիայի իրականացման հնարավորությունը ՄՖԿ-ի պայմաններում պայմանավորված է **ռեագենտի անիոնի** և **կատալիզատորի անիոնի լուծահանման ունակության տարբերությամբ**: Գրականության մեջ մանրամասն քննարկվել է **օնիումային կատիոնի կառուցվածքի** և **անիոնի տեսակի** ազդեցությունը իոնական զույգերի ոչ բևեռային միջավայր լուծահանման և չորրորդային օնիումային աղերի միջֆազային տեղափոխիչ ծառայելու ունակության վրա:

Q^+X^- կատալիզատորի՝ որպես Y^- իոնների ջրային ֆազից օրգանական ֆազ տեղափոխիչի, բնութագրման համար կարելի է օգտագործել **լուծահանման քանակաչափական հաստատունները՝ E_{QX} և E_{QY}** :

$$E_{\text{QX}} = [\text{Q}^+\text{X}^-]_{\text{O}\Phi} / [\text{Q}^+]_{\text{O}\Phi} \cdot [\text{X}^-]_{\text{O}\Phi} \quad E_{\text{QY}} = [\text{Q}^+\text{Y}^-]_{\text{O}\Phi} / [\text{Q}^+]_{\text{O}\Phi} \cdot [\text{Y}^-]_{\text{O}\Phi}$$

E_{QX} և E_{QY} հաստատունների արժեքները կախված են նաև շատ այլ գործոններից, օր.՝ օրգանական և ջրային միջավայրերում իոնական զույգերի դիսոցման կամ ասոցման աստիճանից, ջրային ֆազի pH-ից, չեզոք մոլեկուլների լուծահանումից օրգանական շերտ: Սկզբունքորեն հնարավոր է այս գործոնների **քանակական** հաշվարկը, սակայն գործնականում ՄՖԿ-ում սովորաբար բավարար է լուծահանման հնարավորության **որակական պատկերացումները**: Տիպիկ միջֆազային ռեակցիայում տեղի է ունենում երկու և ավելի անիոնների մ ր ց ա կ ց ա յ ի ն լուծահանում: **E_{QX} և E_{QY} լուծահանման հաստատունների հարաբերությունից** կարելի է որոշել **K_{XX} սելեկտիվության գործակիցը**, որը թույլ է տալիս դատել այն մասին, թե կարո՞ղ է արդյոք Y^- անիոնի լուծահանումը մրցակցել

X⁻ հեռացող խմբի լուծահանման հետ՝ X⁻, Y⁻ և Q⁺ ցանկացած հայտնի կոնցենտրացիաների դեպքում, ռեակցիայի ցանկացած պահին:

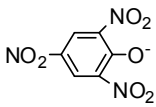
$$K_{Y/X} = E_{QY} / E_{QX} = [Q^+Y^-]_{0.5} \cdot [X^-]_{0.5} / [Q^+X^-]_{0.5} \cdot [Y^-]_{0.5}$$

Ակտիվությունների փոխարեն կոնցենտրացիաների օգտագործումը կողմնակի գործոնների չնչին ազդեցության դեպքում և այն պայմանով, որ Q⁺-ը տեղայնացված է օրգանական ֆազում, թույլ է տալիս հաշվարկել Q⁺Y⁻ ռեակցող մասնիկների պարունակությունը ոչ բևեռային միջավայրում:

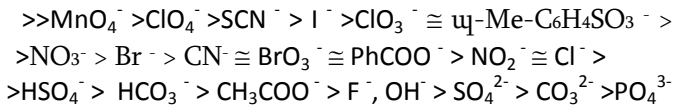
Լուծահանման քանակաչափական հաստատունի մեծությունը կախված է **կատալիզատորի կատիոնի և անիոնի չափերից և բնույթից**, ինչպես նաև **լուծիչից**: Q⁺X⁻ օնիումային աղերում ազոտի կամ ֆոսֆորի չորրորդային ատոմի մոտ ածխածնի ատոմների թվի աճը մեծացնում է նրանց լիպոֆիլությունը և լուծահանման հաստատունի E_{QX} արժեքը: Ջրից – օրգանական լուծիչ տարբեր չորրորդային ամոնիումային աղերի լուծահանումը հետազոտելիս գտնվել է գծային կախվածություն ածխածնի ատոմների թվի և lgE_{QX}-ի միջև և ցույց է տրվել, որ այդ մեծության արժեքն աճում է միջինը 0,54-ով ակիլ շղթայի երկարությունը ածխածնի 1 ատոմով երկարացնելիս՝ անկախ անիոնի և լուծիչի բնույթից: Q⁺X⁻ չորրորդային ամոնիումային աղերը, որոնք ունեն տարբեր կառուցվածք, բայց մոտ են իրենց լիպոֆիլությամբ [Hex₄N⁺X⁻, Oct₃N⁺MeX⁻, Me₂N⁺(*n*-C₁₂H₂₅)₂X⁻, Me₂N⁺CH₂Ph(*n*-C₁₂H₂₅)X⁻], քիչ են տարբերվում միավալենտ անիոնները ջրից օրգանական ֆազ տեղափոխելու իրենց ունակությամբ: Սակայն **հիդրոսուլֆատ անիոնների և դիանիոնների** լուծահանումը խիստ կախված է **Q⁺ կատիոնի կառուցվածքից**: Այս դեպքերում ավելի արդյունավետ են “տարածականորեն ավելի մատչելի” այն չորրորդային կատիոնները, որոնք պարունակում են **երկու երկար ակիլ շղթաներ և երկու մեթիլ խմբեր**:

Ջրային ֆազից օրգանական ֆազ չորրորդային աղի լուծահանման հնարավորությունը **կ ա խ վ ա ծ է ա ն ի ո ն ի ք ն ո յ թ ի ց**: Գրականության մեջ կան E_{QX} լուծահանման հաստատունների արժեքները չորրորդային աղերի տարբեր

հավաքածուների համար, որոնք տարբերվում են անիոնի բնույթով: Այդ մեծությունների բացարձակ արժեքները կախված են շատ գործոններից՝ կատիոնի կառուցվածքից, լուծիչից, ջրային ֆազի իոնական ուժից, բայց **հիմնականում լուծահանման ունակության համեմատական սանդղակը գրեթե հաստատուն է անիոնների հետևյալ շարքի համար**: Բազմաթիվ գրական տվյալների հիման վրա *Դեմլովը* կազմել է **անիոնների լիպոֆիլության նվազման հետևյալ շարքը**.



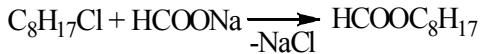
Անիոնների լիպոֆիլության նվազման շարք.



Բերված տվյալները ցույց են տալիս, որ **արդյունավետ միջֆազային տեղափոխիչը պետք է պարունակի լիպոֆիլ կատիոն և հիդրոֆիլ անիոն**: Շատ ռեակցիաների իրականացման համար բավարար լիպոֆիլությամբ օժտված է **տետրաբոր-թիլամոնիումի կատիոնը**, որի աղերը առևտրական տեսակետից մատչելի են: Գերադասելի են չորրորդային ամոնիումային **հիդրոսուլֆատները** կամ **քլորիդները** (ավելի հիդրոֆիլ ֆտորիդները, հիդրօքսիդները, ացետատները պակաս հարմար են աշխատանքում՝ խոնավածուծ հատկության և/կամ անկայունության հետևանքով), չնայած հաճախ և հաջողությամբ օգտագործվում են նաև **բրոմիդները**: Ոչ բևեռային միջավայր հիդրօքսիդ-իոնների լուծահանման խնդիրը մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում ալկալիների ջրային լուծույթների ներկայությամբ իրականացվող ՄՖԿ-ի ռեակցիաներում:

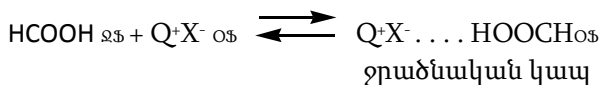
Ակնհայտ է, որ միջֆազային ռեակցիայի ընթանալու համար **ռեակցող անիոնը (Y) պետք է լինի ավելի լիպոֆիլ, քան հեռացողը (X)**, հակառակ դեպքում վերջինս կկուտակվի օրգանական ֆազում կատալիզատորի կատիոնի հետ իոնական զույգի տեսքով, ինչը կբերի ռեակցիայի ընդհատմանը կատալիզատորի թունավորման արդյունքում: Այսպիսի

դեպքերում սուբստրատի լրիվ փոխարկման (կոնվերսիայի) համար անհրաժեշտ է **ռեակցող անիոնի մեծ ավելցուկ**, ընդ որում՝ դա պահանջում է ջրային ֆազի պարբերական թարմացում: Այդ պրոբլեմի լուծման մեկ այլ, առավել արդյունավետ եղանակը հիմնված է երկֆազ համակարգի վարքի կտրուկ փոփոխման վրա՝ կախված ռեակցիոն խառնուրդում **ջրի քանակից**: Այսպես, **1-քլորոկտանի ռեակցիան ջրային նատրիումի ֆորմիատի հետ տետրաբութիլամոնիումի հիդրոսուլֆատի ($\text{Bu}_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$) ներկայությամբ** որոշակի փոխարկումից հետո դադարում է կատալիզատորի թունավորման հետևանքով: Փոխարկումը կտրուկ աճում է HCOONa -ի կոնցենտրացիան մեծացնելիս **ընդիուպ մինչև հազեցած լուծույթ ստանալը**:



Այդ դեպքում ռեակցիայի ընթացքում առաջանում է NaCl -ի նստվածք, որը չի լուծվում նատրիումի ֆորմիատի հազեցած լուծույթում: **Պարզվել է, որ չորրորդային ամոնիումային աղի անիոնը չի կարող փոխանակվել աղի անիոնով, որը գտնվում է պինդ ֆազում**, այսինքն նստվածքում գտնվող աղը չի մասնակցում միջֆազային պրոցեսին և չի կարող թունավորել կատալիզատորը: Քանի որ **լիպոֆիլ անիոնները** պակաս լուծելի են ջրում, քան **հիդրոֆիլները**, հարձակվող ջրալուծ նուկլեոֆիլի խիտ ջրային լուծույթի օգտագործումը (որը նստեցնում է հեռացող խմբի աղը) ապահովում է միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորի թունավորման խնդրի պարզ լուծումը:

Կատալիզատորի թունավորում (ապասկտիվացում) կարող է տեղի ունենալ նաև ջրային ֆազից օրգանական ֆազ չեզոք մոլեկուլների լուծահանման հետևանքով **ջրածնական կապ առաջանալու ճանապարհով**: Այդ պրոցեսը, օր., դիտարկվել է **քլորիոնը ֆորմիատ-իոնով** փոխանակվելու ռեակցիայում՝ HCOONa -ի հիդրոլիզի արդյունքում առաջացող ազատ մրջնաթթվի լուծահանման հետևանքով:



Օնիումային աղերով կատալիզվող ՄՖԿ-ի ռեակցիաներում **թթուների ներկայությունը**, (որոնք կարող են այս մեխանիզմով լուծահանվել ոչ բևեռային միջավայր) **ցանկալի չէ**: Կարբոքսիլատ, ֆենոլատ և այլ հեշտ հիդրոլիզվող թույլ թթուների աղերի մասնակցությամբ ռեակցիաներում **ջրային ֆազի pH-ն անհրաժեշտ է պահել հնարավորինս բարձր**, որպեսզի կանխվի ազատ թթուների առաջացումը: Այսպիսով, սովորական երկֆազ տեղակալման ռեակցիաներում ազատ թթուների արգելակող էֆեկտը, ամենայն հավանականությամբ պայմանավորված է **անիոնի ապասկտիվացմամբ՝ ջրածնական կապի առաջացմամբ**:

ՄՖԿ-ի ռեակցիաների իրականացման համար մեծ նշանակություն ունի **լ ու ծ ի չ ը**: ՄՖԿ-ի համար առավել հարմար են **ապրոտոնային, ջրի հետ չխառնվող, ռեակցիայի պայմաններում քիմիապես կայուն լուծիչները**: Չորրորդային ամոնիումային աղերի լուծահանման հաստատունի Eox մեծությունը **կախված է լուծիչի բևեռայնությունից**, ինչը որոշիչ գործոն է ՄՖԿ-ի ռեակցիաների համար լուծիչ ընտրելիս: Այդ տեսակետից առավել գերադասելի է **քլորոֆորմի** (CHCl_3) և **մեթիլենքլորիդի** (CH_2Cl_2) կիրառումը, սակայն պետք է հաշվի առնել, որ այդ լուծիչները (հատկապես CHCl_3 -ը) **իներտ չեն ալկալու նկատմամբ**: Լիպոֆիլ կատալիզատորներ օգտագործելիս շատ հարմար է ռեակցիաները տանել **բենզոլում** կամ **տոլուոլում**, որոշ դեպքերում կարելի է կիրառել **հեքսան** և այլ ածխաջրածիններ, ինչպես նաև լուծիչների խառնուրդներ:

Ինչ վերաբերում է երկֆազ կատալիտիկ համակարգերի **ջրային ֆազին**, հարկ է նշել **լուծահանման հաստատունի՝ Eox -ի կախվածությունը անօրգանական աղի կոնցենտրացիայից**, օր., տետրաբութիլամոնիումի քլորիդ ($\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$) և տետրաբութիլամոնիումի բրոմիդ ($\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$) աղերի լուծահանման հաստատունները $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ համակարգում աճում են

1000 անգամ K_2CO_3 -ի 2Մ լուծույթ ավելացնելիս: Կարբոնատ- և հիդրոկարբոնատ-իոններն այդ պայմաններում չեն լուծահանվում: Նման աղային էֆեկտ առաջանում է նաև շատ ՄՖԿ-ի ռեակցիաներում՝ որպես ջրային ֆազ 50%-անոց NaOH-ի լուծույթ օգտագործելիս: Ուստի, որպես կատալիզատոր հաջողությամբ կարելի է օգտագործել բավականաչափ հիդրոֆիլ չորրորդային օնիումային աղերը, օր.՝, $SEtUCl [(C_2H_5)_3PhCH_2N^+Cl^-]$ և այլն:

2. Ռեակցիաներ ալկալիների խիտ ջրային լուծույթների ներկայությամբ

ՄՖԿ-ի ռեակցիաները, որոնցում որպես ջրային ֆազ օգտագործվում են ալկալիների խիտ լուծույթները, լայն կիրառություն են ստացել օրգանական սինթեզում շնորհիվ *Մակոշայի* աշխատանքների: Հիմքի շնորհիվ օրգանական լուծիչ – ջրային ալկալի համակարգում տեղի է ունենում **սուբստրատի դեպրոտոնացում և համապատասխան անիոնային մասնիկների *in situ* առաջացում**: ՄՖԿ-ի պայմաններում իրականանում են O-, C-, N- և S- ալկիլումները, կարբենների ($:CX_2$) առաջացումը համապատասխան ելանյութերի α -պոկմամբ, β -պոկումը, նուկլեոֆիլ միացումը, իզոմերումը, H/D-փոխանակումը և այլ ռեակցիաներ:

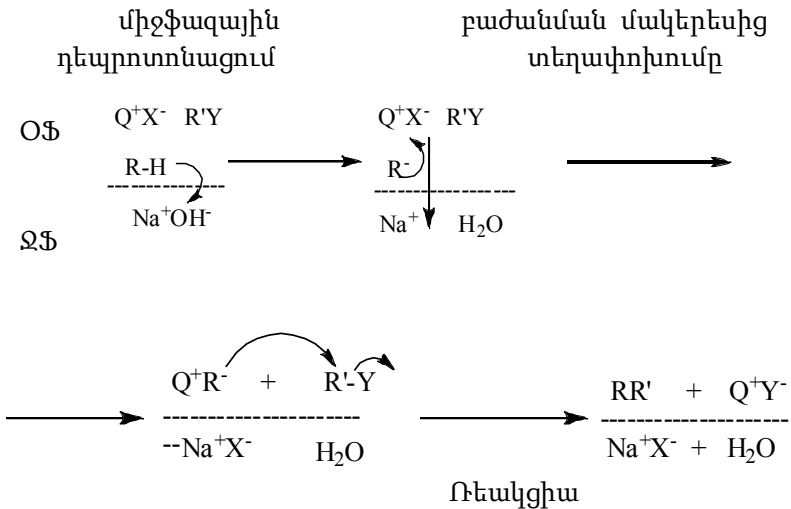
ա) Ալկիլում

Ալկիլումն առավել տարածված երկֆազ կատալիտիկ ռեակցիաներից է: ՄՖԿ-ի պայմաններում կարելի է ալկիլել տարբեր տիպի միացություններ, որոնք զգալիորեն տարբերվում են իրենց թթվայնությամբ: Համեմատաբար ուժեղ CH-թթուները (օր.՝, **1,3-դիկարբոնիլային միացությունները** $R'-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH_2-\overset{\overset{O}{||}}{C}-R$)

լուծվում են ջրային NaOH-ում և կարող են լուծահանվել կատալիզատորի կատիոնի կողմից իոնական զույգի տեսքով **ռչ բնեռային միջավայր**, որտեղ էլ անիոնը ռեակցում է ալկիլող

ազենտի հետ: Այս պրոցեսի մեխանիզմը նման է չեզոք միջավայրում անիոնային ռեակցիաների համար վերը նկարագրվածին: Նման մեխանիզմը, ակնհայտ է, որ իրականանում է նաև համեմատաբար թույլ թթուների դեպքում, օր.՝ **սպիրտների** ($pK_a \sim 18$), քանի որ հիդրօքսիլ-իոնների բարձր հիդրոֆիլությունը նպաստում է չորրորդային օնիումային **ալկօքսիդի** Q^+OR^- , այլ ոչ թե **հիդրօքսիդի** Q^+OH^- լուծահանմանը: Իրավիճակը կտրուկ փոխվում է **թույլ օրգանական թթուների** ($pK_a \approx 22-25$) ալկիլման դեպքում: Առաջին հետազոտություններում ենթադրվում էր OH^- իոնների լուծահանումն օրգանական ֆազ, որտեղ նրանք գործում են **որպես սուբստրատը դեպրոտոնացնող ուժեղ հիմքեր**: Սակայն հետագա բազմաթիվ հետազոտությունները ցույց են տվել, որ **հիդրօքսիլ իոնների տեղափոխումը ոչ բևեռային միջավայր կապված է էներգիայի զգալի կորստի հետ**: Սովորական միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորներ օգտագործելիս, որոնք արդյունավետ կատալիզում են ալկիլումն **օրգանական լուծիչ – 50%-անոց NaOH** համակարգում, **օրգանական ֆազում** անիոնների ընդհանուր կոնցենտրացիայի միայն մի քանի տոկոսն է ընկնում OH^- իոններին, նույնիսկ ալկալու մեծ ավելցուկի դեպքում: **Խիստ լիպոֆիլ** չորրորդային աղերի ($Hex_4N^+Cl^-$, $Oct_4N^+Cl^-$) դեպքում հնարավոր է **հիդրօքսիդ-իոնների զգալիորեն ավելի մեծ լուծահանումը և լուծահանման մեխանիզմի իրականացումը**: Պետք է նաև հաշվի առնել, որ ռեակցիայի արդյունքում օրգանական ֆազում առաջանում են անիոններ, որոնք գործնականորեն միշտ ավելի լիպոֆիլ են, քան OH^- իոնները և արագ մղում են նրանց դեպի ջրային ֆազ: Հաշվի առնելով այս տվյալները և ուսումնասիրելով ալկալու ջրային լուծույթ պարունակող երկֆազ համակարգերում CH_3 -թթուների ալկիլման ռեակցիաների ընթացքի վրա տարբեր փորձնական պարամետրերի ազդեցությունը *Մակոշան* առաջարկել է $U^{\text{ՖԿ}}$ -ի ռեակցիաների այսպես կոչված “**ինտերֆազային մեխանիզմը**”: Այդ մեխանիզմի էությունը կայանում է նրանում, որ **ֆազերի բաժանման մակերեսին տեղի է ունենում RH սուբստրատի դեպրոտոնացում, ինչի արդյունքում առաջանում է Na^+R^- իոնական զույգը**, որն անլուծելի է երկու ֆազերում: Միջֆազային սահմանին “**կպած**” **իոնական զույգը** մնում է բաժանման

սահմանում այնքան ժամանակ, մինչև կատալիզատորի կատիոնը Q^+ չտեղափոխի R^- անիոնն օրգանական ֆազ նոր Q^+R^- իոնական զույգի տեսքով, այդ դեպքում կատալիզատորի էլային անիոնը (X^-) միաժամանակ տեղափոխվում է ջրային ֆազ: Վերջապես, Q^+R^- զույգը ռեակցում է $R'Y$ **ակտիացնող ագենտի** հետ՝ **RR' վերջանյութի** և **Q^+Y^- կատալիզատորի** առաջացմամբ, որը շարունակում է կատալիտիկ ցիկլը: ՄՖԿ-ի պայմաններում թույլ թթուների ակտիվման ինտերֆազային մեխանիզմը շատ դեպքերում ստացել է հուսալի փորձնական հաստատում:



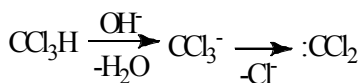
բ) Կարբենների առաջացում

Կարբենները ձևականորեն երկվալենտ ածխածին պարունակող անկայուն միջանկյալ մասնիկներ են: Պարզագույն կարբենը՝ ազատ մեթիլենն է ($:CH_2$), հայտնի են նաև նրա տարբեր ածանցյալները՝ CHR , CR_2 , CRR' , որտեղ R -ը և R' -ը ածխաջրածնային ռադիկալներ են, նրանց ֆունկցիոնալ տեղակալված ածանցյալները, հալոգենի ատոմներ և այլն: Չի հաջողվել ստանալ ոչ մի կայուն կարբեն որպես նյութ: Կարելի է պատկերացնել, որ ազատ մեթիլենը ($:CH_2$) և նրա ածանցյալները կա-

րող են գոյություն ունենալ կամ որպես բիռադիկալ $\uparrow\uparrow\text{CH}_2$ (sp-հիբրիդացում, տրիպլետային վիճակ, չհիբրիդացված օրբիտալների վրա գտնվող երկու էլեկտրոնների սպինները զուգահեռ են), կամ էլ գտնվում են մի վիճակում, որի դեպքում երկու ազատ էլեկտրոնների սպինները զույգված են $\uparrow\downarrow\text{CH}_2$ (sp²-հիբրիդացում, սինգլետ վիճակ): Ներկայումս *Հերցբերգի* և *Մուրրեյի* հետազոտությունների հիման վրա որպես ածխաջրածնային կարբենների հիմնական վիճակ համարվում է բիռադիկալային տրիպլետ վիճակը: Սինգլետ վիճակը, որն օժտված է ավելի բարձր էներգիայով, հատուկ է ֆոտոլիզի եղանակով ստացված կարբեններին:

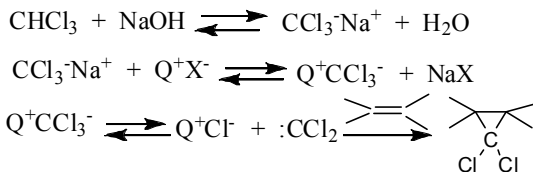
1969-ին *Մակնշան* ցույց է տվել դիքլորկարբենի (CCl_2) առաջացման հնարավորությունը՝ քլորոֆորմի վրա SF_6 -ի ներկայությամբ NaOH -ի 50%-անոց ջրային լուծույթով ազդելիս: Սա անկասկած հանդիսանում է ՄՖԿ-ի մեծ նվաճում և նոր փուլ կարբենների քիմիայի զարգացման ասպարեզում: Կարելի է ասել, որ դիքլորկարբենի և այլ դիհալոկարբենների ծնման երկֆազային եղանակն իր պարզության և արդյունավետության շնորհիվ դարձավ այդ միջանկյալ մասնիկների մասնակցությամբ ընթացող ռեակցիաների իրականացման առավել տարածված եղանակը: ՄՖԿ-ի պայմաններում կարելի է ստանալ նաև այլ կարբեններ:

Ինչպես **ջրային ալկալու ներկայությամբ ալկիլման ռեակցիաների համար**, այնպես էլ CHCl_3 – 50%-անոց ջրային NaOH -ի համակարգում դիքլորկարբենի (CCl_2) ստացման ժամանակ **ենթադրվում էր OH^- իոնի լուծահանումը քլորոֆորմի մեջ**, վերջինիս դեպրոտոնացումը և քլորիդ-իոնի պոկումը տրիքլորմեթիլ-անիոնից կարբենի առաջացմամբ:



Վերը նկարագրված պատճառներով այս մեխանիզմը քիչ հավանական է: Մեծ թվով փորձնական տվյալների քննարկումը ցույց է տվել, որ **չորրորդային օնիումային աղերով կատալիզվող դիքլորկարբենի առաջացումը տեղի է ունենում *ինտերֆազային***

մեխանիզմով, որը ներառում է **քլորոֆորմի դեպրոտոնացումը միջֆազային սահմանում** և կատալիզատորի անիոնի փոխանակումը CCl_3^- անիոնով՝ Q^+CCl_3^- լիպոֆիլ իոնական զույգի առաջացմամբ, որն անցնում է օրգանական ֆազ և հանդիսանում է $:\text{CCl}_2$ -ի աղբյուր ոչ բևեռային միջավայրում: Նման ձևով է ընթանում նաև այլ դիհալոկարբենների առաջացումը:

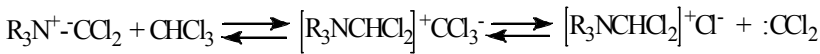
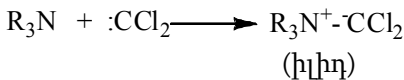
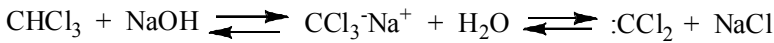


Այսպիսով, հալոֆորմ – 50%-անոց ջրային NaOH երկֆազ համակարգը, որը պարունակում է Q^+X^- կատալիզատորը, շատ հարմար է տարբեր ալկենների **դիհալոցիկլոպրոպանացման** և դիհալոկարբենների մասնակցությամբ այլ ռեակցիաներ անցկացնելու համար: ՄՖԿ-ի եղանակի մեծ արդյունավետությունը բացատրվում է նրանով, որ **կարբենն առաջանում և ռեակցում է հոմոգեն օրգանական միջավայրում**: Կարբենի հետ միաժամանակ առաջանում է չորրորդային օնիումային քլորիդը, ինչը նպաստում է հետևյալ



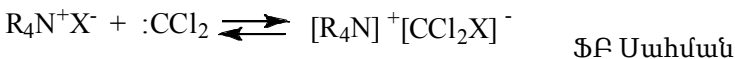
հավասարակշռության ստեղծմանը և մեծացնում է կարբենի կյանքի տևողությունը: **Օրգանական ֆազում բացի սուբստրատից չկան կարբենի այլ ակցեպտորներ** և այս պայմաններում առաջացած դիհալոկարբենը չնչին քանակով է հիդրոլիզվում, չնայած ջրի և ալկալու առկայությանը:

Դիքլորկարբենի մասնակցությամբ ռեակցիաների համար արդյունավետ կատալիզատորներ են **ե ր ք ո ր դ ա յ ի ն ա մ ի ն ե ր ը**: Տրիալկիլամինների կատալիտիկ ազդեցությունը պայմանավորված է, հավանաբար, այն հանգամանքով, որ նրանք փոխազդում են ֆազերի բաժանման սահմանին առաջացող դիքլորկարբենի հետ, անդարձելի վերածվելով իլիդի, որը կատարում է ուժեղ օրգանական հիմքի դեր և ծնում է դիքլորկարբեն ($:\text{CCl}_2$) օրգանական ֆազում:



օրգանական հիմք

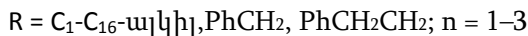
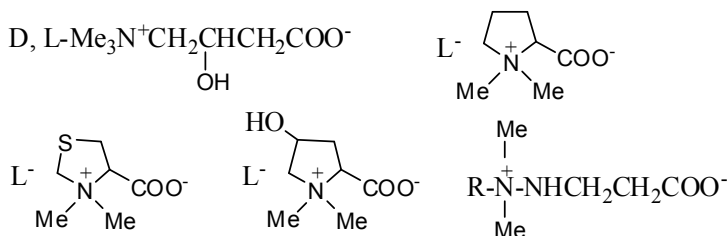
Q^+X^- չորրորդային օնիումային աղերի ներկայությամբ **դիքլորկարբենի ծնման ինտերֆազային մեխանիզմը** ենթադրում է այդ աղերի կատալիտիկ հատկությունների անկախությունը X^- անիոնի բնույթից, քանի որ վերջինս կատալիտիկ ցիկլի արդյունքում փոխանակվում է Cl^- -ով: Տեսրաբութիլամոնիումի աղերի ($\text{Bu}_4\text{N}^+\text{X}^-$) ներկայությամբ դիքլորկարբենի ($:\text{CCl}_2$) ցիկլոհեքսենի $\text{C}=\text{C}$ կրկնակի կապին **միացման** և երկրորդային ամինների $\text{N}-\text{H}$ կապի մեջ **ներդրման** ռեակցիաների ուսումնասիրությունները ցույց են տվել **կատալիզատորի ակտիվության կախվածությունը X^- անիոնի բնույթից** սուբստրատի փոխարկման ցանկացած արժեքի դեպքում: Այդ դեպքում դիտարկվում է հարաբերակցություն (կոռելյացիա) կատալիզատորի ակտիվության (որը նվազում է $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^- > \text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^- > \text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^- > \text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^- > \text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ շարքում) և անիոնի հիդրոֆիլության միջև (որը նույնպես նվազում է բերված շարքում): Այդ փաստերը բացատրելու համար կատարվել է հետևյալ ենթադրությունը: **Չորրորդային ամոնիումային աղերով և երրորդային ամիններով կատալիզելիս, ֆազերի բաժանման սահմանում կատալիզատորը փոխազդում է ազատ դիքլորկարբենի հետ, որը հետագայում վերստին ազատվում է արդեն օրգանական ֆազում:**



$\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ կատալիզատորը մնում է այսպիսով իր **սկզբնական անիոնի հետ**: Ինչ վերաբերում է անիոններով տարբերվող

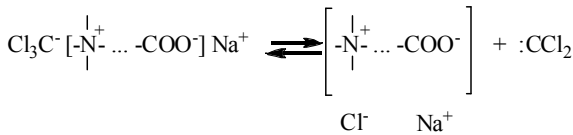
չորրորդային ամոնիումային աղերի **ակտիվության տարբերությանը**, ապա հնարավոր է, դա պայմանավորված է ավելի **հիդրոֆիլ անիոններով կատալիզատորների ավելի մեծ խնամակցությամբ ֆազերի բաժանման սահմանի նկատմամբ**, ինչն էլ բերում է նրանց համեմատաբար մեծ կոնցենտրացիային միջֆազային սահմանում:

Պարզվել է, որ ջրային ալկալու ներկայությամբ տարբերակֆազային ռեակցիաները, այդ թվում նաև դիքլորկարբենի մասնակցությամբ (դիցուք, ալկենների դիքլորցիկլոպրոպանացումը, ամիդների դեհիդրատացումը, երկրորդային ամինների N-H կապի մեջ ներդրվելը՝ *N*-ֆորմիլացումը) կատալիզում են **ցվիտեր - իոնային աղերը՝ բետայինները**, ստացված ամինաթթուների և հիդրազինաթթուների հիմքի վրա: Օր.՝,



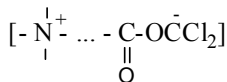
Բետայինների հայտնաբերված կատալիտիկ ակտիվությունը անկասկած պահանջում է բացատրություն, քանի որ **չորրորդային օնիումային աղերի համար հաստատված իոնական փոխանակման մեխանիզմը ցվիտեր - իոնական աղերի դեպքում հնարավոր չէ**: Եթե դիքլորկարբենի ծնման ինտերֆազային մեխանիզմը, չորրորդային աղերի համար նկարագրվածին համանման, իրականանում է նաև բետային-կատալիզատորների

դեպքում, ապա դիքլորկարբենի ($:CCl_2$) աղբյուր պետք է ծառայի հետևյալ բիս-իոնական զույգը:



Մակայն այդ բիս-իոնական զույգի տեղափոխումը միջֆազային սահմանից օրգանական ֆազ քիչ հավանական է, ֆազերի բաժանման մակերեսին կապված մոլեկուլի “կարբօքսիլատային” մասի հիդրոֆիլության պատճառով: Մոլեկուլի “օնիումային” մասը շատ ավելի լիպոֆիլ է, ինչի շնորհիվ այդպիսի բիս-իոնական զույգը, հնարավոր է, կարող է CCl_3^- անիոնը պոկել միջֆազային սահմանից և տեղափոխել օրգանական ֆազ: Դիքլորկարբենի ($:CCl_2$) հետագա առաջացումը և նրա փոխազդեցությունը սուբստրատի հետ պետք է ընթանան այնպես, ինչպես սովորական կատալիզատորի դեպքում: Մի իոնական զույգն այդ դեպքում փոխարկվում է մեկ այլ իոնական զույգի և կատալիտիկ ցիկլը վերսկսում է Cl^- անիոնի լիպոֆիլ CCl_3^- -անիոնի փոխարկվելու արդյունքում:

Հնարավոր է բետայինների կատալիտիկ ակտիվության նաև այլ բացատրություն: Քանի որ քլորոֆորմի հիմնային հիդրոլիզն ուղեկցվում է ազատ դիքլորկարբենի ($:CCl_2$) առաջացմամբ, ապա վերջինս կարող է փոխազդել կատալիզատորի հետ միջֆազային սահմանում: Դիքլորկարբենի ($:CCl_2$) կապումը ցվիտեր-իոնական աղով կարող է տեղի ունենալ կարբօքսիլատ-անիոնի հետ դիքլորկարբենի ($:CCl_2$) փոխազդեցության արդյունքում: Այդ դեպքում բետայինները վերածվում են ավելի լիպոֆիլ միացությունների,



որոնք, հնարավոր է, ունակ են տեղափոխվել օրգանական ֆազ և գործել ինչպես իլիդները, երբ որպես կատալիզատոր օգտագործ-

վում են երրորդային ամինները: **Բետայինների** կատալիտիկ ազդեցության այդպիսի մեխանիզմն ավելի հավանական է, քան CCl_3^- անիոնի տեղափոխումը, քանի որ բետայինների “օնիումային” մասի լիպոֆիլության և նրանց կատալիտիկ ակտիվության միջև արտահայտված կախվածություն չի նկատվել: Բետայինների մոլեկուլներում դիպոլի բևեռների միջև հեռավորության աճը (α -, β -, γ -ամինաթթուների հիման վրա) չի բերում նրանց ակտիվության մեծացմանը դիքլորկարբենի մասնակցությամբ ռեակցիաներում:

Դիհալոկարբենները, որոնք ծնվում են ՄՖԿ-ի պայմաններում, հանդիսանում են ազատ սինգլետ կարբեններ և ալկեններին միանում են *ghu*-ստերեոսպեցիֆիկ:

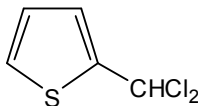
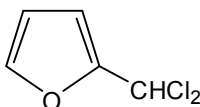
Բացի դիհալոկարբեններից, հալոգենաջրածնական թթուների α -էլիմինացմամբ համապատասխան միացություններից կարելի է ստանալ տարբեր կարբեններ՝

Ֆենիլթիոկարբեն ($\text{PhS}\ddot{\text{C}}\text{H}$), ֆենիլթիոքլորկարբեն ($\text{PhS}\ddot{\text{C}}\text{Cl}$),

մեթիլթիոքլորկարբեն ($\text{MeS}\ddot{\text{C}}\text{Cl}$),

դիմեթիլվինիլիդենկարբեն ($\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}:$) և այլն:

Հալոֆորմներից (CHHal_3) դիհալոկարբենների ծնման համար **կարելի է օգտագործել և պինդ ալկալի:** ՄՖԿ-ի այդ տարբերակը (հեղուկ – պինդ) հաջողությամբ կիրառվել է **հետերիկարբենների՝** (2-ֆուրիլ)- և (2-թիենիլ) քլորկարբենների ստացման համար ֆուրանի և թիոֆենի 2-դիքլորմեթիլ ածանցյալների վրա պինդ KOH ազդելով միջֆազային տեղափոխիչի ներկայությամբ:



Սակայն պիրիդիլքլորկարբենները նման պայմաններում չի հաջողվել ստանալ:

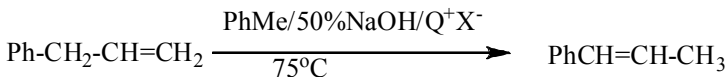
գ) Այլ ռեակցիաներ

Հայտնի են շատ երկֆազ կատալիտիկ ռեակցիաներ, որոնցում **սուբստրատի փոխարկումը խիտ ջրային ալկալի ազդելիս, տեղի է ունենում առանց երրորդ բաղադրիչի մասնակցության** (չհաշված կատալիզատորը): Դրանք են **β -պոկումը, էսթերների հիդրոլիզը, ալկենների իզոմերումը** և այլն: Ենթադրվում է, որ այդ տիպի ռեակցիաներում **մասնակցում է հիդրօքսիդ-իոնը, որը սուլյուբիլացված է օրգանական ֆազում միջֆազային տեղափոխիչով:** Ինչպես նշվել է, OH^- իոնների լուծահանումը ոչ բևեռային միջավայր կատալիզատորի կատիոնի հետ իոնական զույգի տեսքով օրգանական լուծիչ – 50%-անոց ջրային NaOH երկֆազ համակարգերում **աննշան է:** Չնայած դրան, խիտ ջրային ալկալիների մասնակցությամբ ռեակցիաներում *լուծահանման մեխանիզմի* իրականացման հնարավորության և ոչ բևեռային միջավայրում հիդրօքսիդի սուլյուբիլացման **խնդրի ուսումնասիրումը շարունակվում է:**

Պարզվել է, որ լիպոֆիլ կատիոնով և **խիստ հիդրոֆիլ անիոնով (F^- , HSO_4^-)** կատալիզատորներ օգտագործելիս, հնարավոր է գրեթե քանակապես ստանալ **տետրաալկիլ-ամոնիումի հիդրօքսիդների** լուծույթներ: Հատկապես հարմար են դրա համար չորրորդային օնիումային **հիդրոսուլֆատները**, քանի որ հիմնային միջավայրում HSO_4^- -իոնը վերածվում է գործնականորեն չլուծահանվող SO_4^{2-} -իոնի: **Չորրորդային աղի անիոնի բնույթն ունի շատ կարևոր (նույնիսկ որոշիչ) նշանակություն հիդրօքսիդ անիոնի լուծահանման համար**, օր.՝, $\text{Oct}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ -ը քլորբենզոլ – 50%-անոց ջրային NaOH համակարգում մնում է քլորիդի ձևով՝ չնայած ալկալու ավելցուկի և կատիոնի բարձր լիպոֆիլության: Եթե քիմիական ռեակցիայի պայմաններում առաջանում են անիոններ (օրգանական կամ անօրգանական), ապա մրցակցությունը, որպես կանոն, OH^- իոնի օգտին **չէ**, և այդ դեպքերում լուծահանման մեխանիզմի իրականացումը քիչ հավանական է:

Ջրային ալկալիների ներկայությամբ երկֆազ ռեակցիաների մեխանիզմի ուսումնասիրումը բարդ խնդիր է, և դասական կինետիկական չափումներ կիրառելու հարցը մնում է

դեռևս վիճարկելի: Կինետիկան նպատակահարմար է ուսումնասիրել հնարավորինս պարզ քիմիական համակարգերում, երբ տեղի չեն ունենում մրցակցող ռեակցիաներ և անիոնային կազմի փոփոխություն: Այդպիսի ռեակցիայի օրինակ է հանդիսանում ալիլբենզոլի՝ շատ թույլ CH-թթվի (pK~34) իզոմերումը



Սուբստրատի կոնցենտրացիայից, կառուցվածքից, կատալիզատորի հատկություններից (լիպոֆիլություն, անիոնի բնույթ), խառնման արագությունից, ջերմաստիճանից, ալկալու կոնցենտրացիայից **ռեակցիայի արագության և հարուցման ժամանակահատվածի կախվածության ուսումնասիրման արդյունքները** թույլ են տալիս եզրակացնել, որ **ալիլ բենզոլի իզոմերումն ընթանում է լուծահանման մեխանիզմով**: Նման մեխանիզմ ենթադրվում է նաև մի շարք այլ ռեակցիաների՝ դեհիդրոհալոգենացման, էսթերների օձառացման, դեյտերափոխանակման և այլնի համար:

II. Հեղուկ – պինդ երկֆազ կատալիտիկ համակարգեր

Հայտնի է, որ **հեղուկ – հեղուկ համակարգերում** երկֆազ ռեակցիաներ կատարելիս անիոնների տեղափոխումը օրգանական ֆազ **ուղեկցվում է որոշակի քանակի ջրի լուծահանմամբ**, ինչը շատ հաճախ **ցանկալի երևույթ չէ** և նույնիսկ ճնշում է ռեակցիան: Այդ խնդրի լուծումը հնարավոր է գտնել ՄՖԿ-ի ռեակցիաներն իրականացնելով **պինդ աղերով**: Սկզբում ենթադրվում էր, որ պինդ իոնական ռեագենտների սուլֆոնատները օրգանական միջավայրում հնարավոր է **միայն կրաուն-էթերների օգնությամբ**: Այդ ենթադրությունը հիմնված էր այն հանգամանքի վրա, որ երկչափ կրաուն-էթերային համակարգը կարող է բավականաչափ մոտենալ աղի բյուրեղացանցին, իսկ **օնիումային աղերի** կատալիտիկ կենտրոնը չի կարող, քանի որ այն

տարածականորեն էկրանացված է: Մակայն կան չորրորդային ամոնիումային աղերով **հեղուկ – պինդ** համակարգերում ՄՖԿ-ի ռեակցիաների շատ օրինակներ, ընդ որում, **որոշ դեպքերում այդ կատալիզատորներն ավելի արդյունավետ են, քան կրաուն-երթերները**: Բացի դրանից կան տվյալներ **ջրի հետքերի ներկայության շատ էական, նույնիսկ որոշիչ նշանակության մասին**` ռեակցիաներն օնիումային աղերով կատալիզվող պինդ ռեագենտների և օրգանական սուբստրատների միջև ընթանալիս: Մասնավորապես, ցույց է տրված, որ ռեակցիոն խառնուրդի բոլոր բաղադրամասերի *լիակատար* չորացումը (ջրազրկումը) լիովին ճնշում է տետրաբութիլամոնիումի հիդրոսուլֆատի ($\text{Bu}_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$) կամ տետրահեքսիլամոնիումի քլորիդի ($\text{Hex}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$) ներկայությամբ **ալկիլհալոգենիդների (RHal) և պինդ նատրիումի ֆորմիատի (HCOONa) միջև ընթացող ռեակցիան**: Պինդ ռեագենտների մասնակցությամբ ՄՖԿ-ի ռեակցիաներում ջրի դերի վերաբերյալ հարցը դեռևս լիովին պարզված չէ և կարիք ունի ավելի մանրամասն ուսումնասիրման:

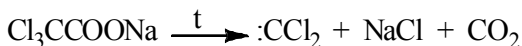
Հեղուկ – պինդ համակարգում ՄՖԿ հաջողությամբ կիրառվում է **չեզոք իոնական ռեագենտների** կամ **ուժեղ հիմքերի** մասնակցությամբ ռեակցիաներում, երբ անիոնները ծնվում են *in situ* ֆազերի բաժանման սահմանում: **Որպես հիմքեր** առավել հաճախ օգտագործվում են պինդ ալկալիները (NaOH , KOH), որոշ աղեր` կարբոնատներ, հիդրակարբոնատներ և ալկալիական մետաղների ֆտորիդներ, հազվադեպ` նատրիումի և կալիումի ամֆիդներ և հիդրիդներ: Ցույց է տրված նաև $\text{CaO} - \text{KOH}$ և $\text{CaH}_2 - \text{KOH}$ համակարգերի օգտագործման հնարավորությունը որպես պինդ հիմքեր **ալկիլման ՄՖԿ-ի ռեակցիաներում**:

Հալոգենաջրածնական թթուների α -էլիմինացմամբ կարբենների ծնումը նույնպես կարող է իրականացվել *պինդ ալկալու* օգտագործմամբ: Դա առաջին անգամ ցույց է տրվել **դիքլորկարբենի ($:\text{CCl}_2$)** օրինակով և հետագայում տարածվել այլ կարբենների, մասնավորապես, հետաքիլտեղակալվածների վրա:

Օրգանական լուծիչի բացակայությամբ հեղուկ – պինդ կատալիտիկ համակարգի հետաքրքիր տարբերակ վերջին տարիներին ներկայացվել է *Բրենսի* և աշխատակիցների աշխատանքներում [20]: Այդ եղանակը շատ արդյունավետ է **անիոն-**

ների մասնակցությամբ տարաբնույթ ռեակցիաների իրականացման համար (նիտրիլների ստացումն ալկիլ (բենզիլ) հալոգենիդներից, եթերների և էթերների սինթեզը, *Միխայելի* ռեակցիան): **Լուծիչի բացակայությամբ ընթացող** ՄՖԿ-ի կիրառման շատ օրինակներ կան նաև ազոտ պարունակող հետերոցիկլերի քիմիայում:

ՄՖԿ-ի ռեակցիաների մեծ մասը կարելի է իրականացնել ինչպես **հեղուկ – պինդ**, այնպես էլ **հեղուկ – հեղուկ համակարգերում**: Սակայն որոշ դեպքերում հեղուկ – պինդ ՄՖԿ-ի ռեակցիան միակն է, օր.՝ **նատրիումի տրիքլորացետատի ջերմային քայքայմամբ դիքլորկարբեն ստանալիս**:



Տրիքլորացետատ-իոնը կարելի է լուծահանել ջրից քլորոֆորմով, որը պարունակում է կարբենային թակարդ, սակայն հիդրատային ջրի համատեղ լուծահանումը ճնշում է կարբենային ռեակցիան: Իսկ երբ օգտագործվում է նատրիումի տրիքլորացետատի (Cl_3CCOONa) **սուսպենզիան քլորոֆորմում**, որը իր մեջ պարունակում է միջֆազային տեղափոխիչ և կարբենի ակցեպտոր, դիքլորկարբենի մասնակցությամբ ռեակցիաների արգասիքները ստացվում են բարձր ելքերով: Այս եղանակը լայնորեն կիրառվում է տարբեր դասերի միացությունների ռեակցիաներում:

Եզրափակելով, նշենք **պինդ հիմքերի ներկայությամբ ընթացող ՄՖԿ-ի ռեակցիաների** ևս մեկ օրինակ: Արոմատիկ ամինների (անիլին, *N*-մեթիլանիլին) ալկիլումն արագացվում է նույնիսկ KHCO_3 -ը որպես հիմք օգտագործելիս: Այդ պրոցեսի վրա **կատալիզատորի բնույթի և հիմքի ուժի** ազդեցության ուսումնասիրումը թույլ է տվել եզրակացնելու, որ չորրորդային աղն, ամենայն հավանականությամբ, նշված ամինների հետ առաջացնում է $[\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^- \dots \text{HN}(\text{R})\text{Ar}]$ կոմպլեքսը, որն էլ կատալիզում է ալկիլման ռեակցիան, այն ժամանակ, երբ **հիմքը չեզոքացնում է այդ դեպքում առաջացող ամինի հիդրոքլորիդը միջֆազային սահմանում**:

III. Այլ կատալիտիկ համակարգեր

Երկֆազ կատալիտիկ եղանակի հետաքրքիր և հեռանկարային տարբերակ է **գազ - հեղուկ ՄՖԿ (ԳՀ-ՄՖԿ)**, որը ներկայացվել է *SnInդոյի* և աշխատակիցների աշխատանքներում [16, 17]: Այդ եղանակի էությունը կայանում է նրանում, որ **գազային օրգանական ռեագենտը անց են կացնում աշտարակի միջով, որը պարունակում է նուկլեոֆիլ պինդ աղը** (որը կարող է նստեցված լինել անօրգանական հիմքի վրա) և **ջերմակայուն հալված միջֆազային կատալիզատորը** (ֆոսֆոնիտումային աղ, կրաուն-էթեր, պոլիէթիլենգլիկոլ): “ԳՀ-ՄՖԿ” տերմինն ընդգծում է այդ եղանակի և գազ-հեղուկային քրոմատագրության միջև եղած նմանությունը: Որոշ դեպքերում կարող է օգտագործվել նաև “Գազ – պինդ ՄՖԿ” տերմինը: ԳՀ – ՄՖԿ-ում օգտագործվող կատալիզատորները կարող են քիմիապես կապված լինել անօրգանական կրիչի հետ: ԳՀ – ՄՖԿ-ի պայմաններում իրականացվել են տարբեր **նուկլեոֆիլ ռեակցիաներ**՝ եթերների և թիոէթերների սինթեզ, հալոգենի տեղակալումը մեկ այլ հալոգենով, էսթերացում և վերաէսթերացում, արոմատիկ ամինների ընտրողական մոնո-*N*-ալկիլում, β-դիկարբոնիլային միացությունների C-ալկիլում, սպիրտների վերափոխումը ալկիլհալոգենիդների, *Վիտիգի* և *Վիտիգ-Հորների* ռեակցիաները: Այս եղանակի առավելությունը ՄՖԿ-ի դասական տարբերակների նկատմամբ կայանում է նախ և առաջ, անընդհատ պրոցեսներ իրականացնելու հնարավորության մեջ, ինչը շատ հեռանկարային է ՄՖԿ-ի ռեակցիաների արդյունաբերական օգտագործման տեսակետից:

Նկարագրվել է **հեղուկ – պինդ մարմին** ՄՖԿ-ի տարբերակ, որում հեղուկ ֆազն **օրգանական սուբստրատի հալույթն է**: Այս եղանակն արդյունավետ է հալված ակտիվացված արիլհալոգենիդների և պինդ նատրիումի սուլֆիդի փոխազդեցությամբ **դի-արիլսուլֆիդներ** ստանալիս՝ կրաուն-էթերների կամ ֆոսֆոնիտումի չորրորդային աղերի ներկայությամբ 200°C ջերմաստիճաններում:

ՄՖԿ-ի գործնական օգտագործման համար կարևոր ուղղություն է հանդիսանում **չլուծվող պոլիմերային կրիչների վրա ամրացված (իմմոբիլիզացված) միջֆազային կատալիզա-**

տորների ստացումը և հետազոտումը: Ներկայումս ստացված են գործնականորեն բոլոր հիմնական տիպերի միջֆազային տեղափոխիչների պոլիմերակապված նմանակները, ինչպես նաև պոլիմերային կատալիզատորները, որոնք չունեն ցածրամոլեկուլային նմանակներ: ՄՖԿ-ի այդ տարբերակը հայտնի է **“եռաֆազ կատալիզ”** անունով:

ՄՖԿ-ի եղանակի զարգացման բնութագրական ուղղություններից է նրա տարածումը կատիոնային ռեակցիաների, միաէլեկտրոն տեղափոխման ռեակցիաների և ՄՖԿ-ի համար ոչ տիպիկ այլ պրոցեսների վրա:

Հարցեր ինքնաստուգման համար

1. Ո՞րն է միջֆազային կատալիզի էությունը:
2. Ե՞րբ և ո՞վ է ձևակերպել ՄՖԿ-ի գաղափարները:
3. Որո՞նք են ՄՖԿ-ի եղանակի հիմնական առավելությունները ավանդական եղանակների նկատմամբ:
4. Ո՞րն է ՄՖԿ-ի պրոցեսը պատկերող *Ստաքքսի* կատալիտիկ ցիկլը:
5. Ո՞րն է *Բրյոնդստրյոմի* առաջարկած “իոնական զույգերի լուծահանման եղանակի” էական տարբերությունը:
6. Ի՞նչ դասերի միացություններ են սովորաբար օգտագործվում որպես միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորներ:
7. Ո՞րն է չորրորդային ամոնիումային միացությունների դերը որպես միջֆազային տեղափոխիչներ:
8. Ո՞րն է որպես միջֆազային տեղափոխիչներ օգտագործվող փակ և բաց շղթայով պոլիէթերների՝ կրաուն-էթերների, կրիպտանդների և պոդանդների էական տարբերությունը համեմատած չորրորդային ամոնիումային միացությունների հետ:
9. Ի՞նչ համակարգերում են իրականացվում ՄՖԿ-ի ռեակցիաները:
10. Ի՞նչ միջավայրերում են իրականացվում հեղուկ – հեղուկ երկֆազ կատալիտիկ համակարգերում ընթացող ՄՖԿ ռեակցիաները:

11. Ինչո՞ւ է պայմանավորված ռեակցիաների իրականացման հնարավորությունը ՄՖԿ-ի պայմաններում:
12. Ի՞նչ հասկացություն է օգտագործվում Q^+X^- կատալիզատորի որպես Y^- իոնների ջրային ֆազից օրգանական ֆազ տեղփոխիչի բնութագրման համար:
13. Ո՞ր շարքից են օգտվում չորրորդային ամոնիումային միացություններից միջֆազային կատալիզատոր ընտրելի:
14. Ո՞ր դեպքերում է հնարավոր միջֆազային կատալիզատորի “թունավորումը”:
15. Ո՞րն է հեղուկ – պինդ երկֆազ կատալիտիկ համակարգի տարբերությունը հեղուկ – հեղուկ համակարգից և ո՞ր դեպքերում է այն նախընտրելի:
16. Ի՞նչ երկֆազ այլ համակարգեր են օգտագործվում ՄՖԿ-ի ռեակցիաներում բացի հեղուկ-հեղուկ և հեղուկ-պինդ երկֆազ կատալիտիկ համակարգերից:

Գ Լ ՈՒ Խ 2

ՄՖԿ-Ի ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԻՐԱԿԱՆԱՑՎՈՂ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

Միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորները լայնորեն կիրառվում են **նուկլեոֆիլ տեղակալման** ու **միացման** և **հազվադեպ էլիմինացման (պոկման)** ռեակցիաներում: Նկարագրվել են այդ կատալիզատորների օգտագործման առանձին օրինակներ **իզոմերման** պրոցեսներում: Ստորև քննարկվել են ՄՖԿ-ի կիրառումը **անօրգանական** և **օրգանական** անիոնների մասնակցությամբ նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաներում, բազմակի կապերով միացություններին օրգանական անիոնների նուկլեոֆիլ միացման ռեակցիաներում (ներառյալ միացման արգասիքների հետագա փոխարկումները, մասնավորապես, էլիմինացումը և ցիկլացումը), պարզ և բազմակի կապերով միացություններին դիհալոկարբենեթի միացման ռեակցիաներում, էլիմինացման ռեակցիաներում և մի քանի այլ փոխարկումներում:

1. Նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաներ

Անօրգանական անիոնների մասնակցությամբ նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաներ

Այս ռեակցիաները ՄՖԿ-ի պայմաններում բավականաչափ ուսումնասիրված են: Դրանք են **հալոգենների փոխանակումները** (ֆինկելշտեյնի ռեակցիա), **հալոգենի տեղակալումը թիոցիանատ-, ցիանո-, նիտրո-, ազիդային, իզոցիանատային, սուլֆիդային, հիդրօքսիլ խմբերով**: Կան նաև այլ օրինակներ:

Հալոգենածանցյալների սինթեզ

Ֆտորիդների սինթեզ

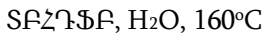
Ֆտորիդների սինթեզի համար որպես միջֆազային տեղափոխման կատալիզատոր օգտագործվել են տրիբութիլհեքսադեցիլֆոսֆոնիումի բրոմիդը (ՏԲՀԴՖ), պոլիէթիլենգլիկոլի եթերը, տետրաբութիլամոնիումի պերքլորատը (ՏԲԱՊՔ) և որոշ կրաուն-եթերներ (18-կրաուն-6, դիբենզո-18-կրաուն-6, դիցիկլոհեքսանո-18-կրաուն-6): Որպես F-ի աղբյուր ծառայում են **KF** կամ **KHF₂**: Ռեակցիան իրականացվել է *ջրում* կամ *ջրի և դիքլորմեթանի* խառնուրդում՝ օգտագործելով ՏԲՀԴՖ կամ ՏԲԱՊՔ, իսկ կրաուն-եթերների ներկայությամբ՝ *ացետոնիտրիլում, բենզոլում, հեքսանում, պենտանում* կամ *սուլֆուրում*^{*}: Ալիֆատիկ հալոգենիդների մոտ **լավ արդյունքներ են** ստացվել միայն **առաջնային ն-ալկիլբրոմիդների**, ինչպես նաև **բենզիլբրոմիդի** դեպքում: Առաջնային **ն-ալկիլբրոմիդները** ալկիլֆտորիդներ են առաջացնում զգալիորեն ավելի ցածր ելքերով: Բացարձակապես **չեն ռեակցում առաջնային ճյուղավորված** ալկիլբրոմիդները, օր.՝, 1-բրոմ-2,2-դիմեթիլպրոպանը: **Երկրորդային ալկիլբրոմիդներից** ֆտորիդներն ստացվում են ցածր ելքերով, երկրորդային ալկիլբրոմիդներից ֆտորիդներ **չեն** ստացվում, իսկ ցիկլոհեքսիլբրոմիդը ռեակցիայի պայմաններում չի վերածվում ցիկլոհեքսիլֆտորիդի:

Բացի ֆտորիդներից, նույնիսկ այն դեպքերում, երբ ռեակցիան ընթանում է բարձր ելքերով, **որպես կոդմնակի արգասիքներ առաջանում են օլեֆիններ և սպիրտներ**: Հաճախ օլեֆինները հանդիսանում են ռեակցիայի հիմնական արգասիքները, օր.՝ 2-քլոր- կամ 2-բրոմօկտանի ռեակցիան KF-ի հետ ջրային լուծույթում ՏԲՀԴՖ ներկայությամբ 160°C-ում տաքացման պայմաններում բերում է **օկտենների** առաջացմանը՝ համապատասխանաբար 66% կամ 100% ելքերով: Իսկ **2-ֆտորօկտանի**

^{*} Սուլֆուրան – տետրահիդրոթիոֆեն-1,1-դիօքսիդ



Ելքը քլորիդի դեպքում կազմում է միայն 20%: Նմանապես ցիկլո-
հեքսիլքլորիդից կամ ցիկլոհեքսիլբրոմիդից գործնականորեն
քանակական ելքով ստացվել է **ցիկլոհեքսեն:** Հարկ է նշել, որ
տրիբութիլհեքսադեցիլֆոսֆոնիումի բրոմիդ (SF_2CF_3),
 $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{P}^+\text{Br}^-$, օգտագործելիս ալկիլհալոգենիդների և KF -ի միջև
ռեակցիան ընթանում է **խիստ պայմաններում.**

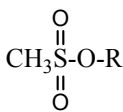


R (Ելքը, %). $\dot{\text{u}}\text{-C}_6\text{H}_{13}$ (80); $\dot{\text{u}}\text{-C}_8\text{H}_{17}$ (71); $\dot{\text{u}}\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ (77); PhCH_2 (90):

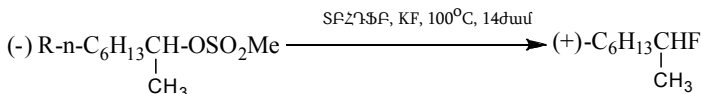
Այս ռեակցիայի իրականացման եղանակն է.

1-ֆտորօկտանի սինթեզը: 30ւ/լ ջրում 14,9գ 1-քլորօկտանի,
47գ $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ և 5,1գ SF_2CF_3 -ի խառնուրդը խառնում են 7 ժ
ավտոկլավում մագնիսական խառնիչով 160°C ջերմաստի-
ճանում: Օրգանական շերտն անջատում են, լվանում ջրով,
խիտ H_2SO_4 -ով, նորից ջրով, չորացնում են CaCl_2 -ով և
թորում: Ելքը 10,2գ, $t_{\text{եռ.}}$ 142-144°C(760 մմ ս.ս.), n_{D}^{20} 1,3934:

Այսպիսով, **հալոգենի տեղակալումը ֆտորով ընթանում է**
սահմանափակ թվով միացությունների համար, երբ որպես
միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորներ օգտագործում
են չորրորդային աղերը: Զգալիորեն լավ արդյունքներ են ստաց-
վում **մեզիլատներ*** օգտագործելիս: Այսպես, **օկտանոլ-1-ի**
մեզիլատը վերածվում է 1-ֆտորօկտանի վերը նշված պայման-
ներում 90% ելքով, իսկ օկտանոլ-2-ի մեզիլատը տալիս է 2-
ֆտորօկտան 54% ելքով (օկտենների ելքը 26%): Հետաքրքիր է, որ
օկտանոլ-2-ի օպտիկապես ակտիվ մեզիլատն օգտագործելիս
 KF -ի հետ ընթացող փոխանակման (ինվերսիայով) ռեակցիայի
արդյունքում ստանում են օպտիկապես ակտիվ 2-ֆտորօկտան,
Ելքը 45%, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +6,2^\circ$:



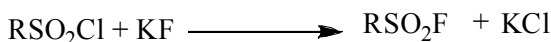
* Մեզիլատ – մեթանսուլֆոթթվի էսթեր



Որպես կատալիզատոր **կրաուն-էթերների** օգտագործումը թույլ է տվել ընդլայնել ՄՖԿ-ի կիրառման շրջանակները ֆտորածանցյալների սինթեզի համար: Մասնավորապես, հաջողվել է իրագործել **քլորի փոխանակումը ֆտորի** որոշ արիլ- և հետերոարիլքլորիդներում, քլորկետոններում, սուլֆոնիլքլորիդներում և վինիլքլորիդներում, օր., **2,4-դինիտրոքլորբենզոլը** և **2-մեթիլ-2-քլորցիկլոհեքսանոնը** փոխազդում են KF-ի հետ ագետոնիտրիլում 18-կրաուն-6-ի ներկայությամբ համապատասխանաբար 2,4-դինիտրոֆտորբենզոլի (քանակական ելքով) և 2-մեթիլ-2-ֆտորցիկլոհեքսանոնի (ելքը 31%) առաջացմամբ:

Մանրացված KF-ի հետ էպիքլորհիդրինի կամ բիս(քլորմեթիլ)օկսետանի խառնուրդը տաքացնելիս (100°C, 23 ժամ) 1,2 մոլ% 18-կրաուն-6-ի ներկայությամբ քլորը տեղակալվում է ֆտորով: Առաջանում են էպիֆտորհիդրին (ելքը 60%) և 3,3-բիս(ֆտորմեթիլ)օկսետանի հետ 3-ֆտորմեթիլ-3-քլորմեթիլօկսետանի խառնուրդ:

18-կրաուն-6-ի ներկայությամբ KF-ի փոխազդեցությունը **ալկիլ- և արիլսուլֆոնիլքլորիդների** հետ ընթանում է ջերմության անջատմամբ և բերում է համապատասխան **ալկիլ- և արիլ-սուլֆոնիլֆտորիդների** առաջացմանը.



R (ելքը, %). Me(84); PhCH₂ (89); Ph(92,5); 4-MeC₆H₄(100); 4-BrC₆H₄ (100); 4-AcNHC₆H₄ (96); 5- դիմեթիլամինոնաֆտիլ-1 (100):

Այս ռեակցիայի իրականացման եղանակն է.

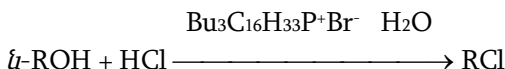
ս-Ագետամիդոֆենիլսուլֆոնիլֆտորիդի սինթեզը: 200 մլ ագետոնիտրիլում 117գ *ս*-ագետամիդոֆենիլսուլֆոնիլքլորիդի և 58գ KF խառնուրդին ավելացնում են 5գ 18-կրաուն-6-ի լուծույթը 100մլ ագետոնիտրիլում և էկզոթերմ ռեակցիան ավարտվելուց հետո խառնում են գիշերվա ընթաց-

քում սենյակային ջերմաստիճանում: Նստվածքն առանձնացնում են, լվանում ջրով և չորացնում: Ելքը 105գ, $t_{\text{հալ.}}$ 175-177°C:

Ներկայացված եղանակը լավագույնն է սուլֆոնիլֆտորիդների ստացման համար:

Քլորիդների սինթեզ

ՄՖԿ հազվադեպ է օգտագործվում **քլորիդների** սինթեզի համար, քանի որ կան նրանց ստացման շատ պարզ և հարմար այլ եղանակներ: Սակայն հարկ է նշել **առաջնային սպիրտներից ալկիլքլորիդների ստացման մի հետաքրքիր եղանակ** տրիբուրիլհեքսադեցիլֆոսֆոնիումի բրոմիդի ներկայությամբ **աղաթթու** ազդեցությամբ:



R (ելքը, %). *n*-Bu(65); *n*-C₆H₁₃ (87-95); *n*-C₈H₁₇ (87-94); *n*-C₁₂H₂₅OH (91-94); *n*-C₁₆H₃₃ (91-97) (առաջին թիվը վերաբերում է վերջանյութի ելքին **3 ժամ**, իսկ երկրորդը **45 ժամ** ռեակցիայի տևողության դեպքում):

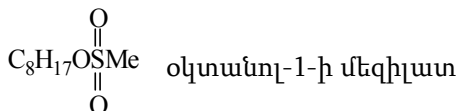
Այս ռեակցիայի իրականացման եղանակն է .

1-Քլորոդեկանի սինթեզը (*n*-C₁₂H₂₅Cl): 10 գ *n*-դոդեկանոլի, 22 մլ 37%-անոց HCl և 2,72 գ SF₂ՆՖՖ-ի խառնուրդը տաքացնում են 100-105°C (ջերմաստիճանը խառնուրդի ներսում) ջերմաստիճանում և շատ արագ խառնում մինչև ռեակցիայի ավարտը (ստուգումը ԳՀՔ օգնությամբ): Ռեակցիոն խառնուրդը սառեցնում են, լվանում NaCl-ի 10%-անոց լուծույթով, օրգանական շերտը չորացնում CaCl₂-ով և թորում առանձնացնելով 1-քլորոդեկանը: Ելքը 8,5գ, $t_{\text{հ.}}$ 86-88°C (3 մմ ս.ս.); n_D^{20} 1,4419:

Առանձին դեպքերում ռեակցիան NaOH-ի ջրային լուծույթի ներկայությամբ իրականացնելիս և որպես միջֆազային տեղա-

փոխման կատալիզատոր SEFUA օգտագործելիս քլորացնող ազենտ կարող է ծառայել **քլորոֆորմը**: Այդ ճանապարհով, օրինակ, կարելի է ստանալ ադամանտիլքլորիդը (ելքը 94%) ադամանտիլսպիրտից, բենզիլքլորիդը (90%) բենզիլսպիրտից և 2-էկզո-նորբորնիլքլորիդը (90%) 2-էկզո-նորբորնիլսպիրտից:

Բնական է, որ քլորիդներն առաջանում են **բրոմիդների** (կամ **մեզիլատների**) և ալկալիական մետաղների քլորիդների (KCl կամ NaCl) միջև ընթացող փոխանակման ռեակցիայի արդյունքում, ընդ որում քլորիդների ելքն ավելի մեծ է **մեզիլատների** դեպքում: Այսպես, 1-բրոմօկտանի KCl -ի (կամ NaCl) հետ փոխազդեցության դեպքում ջրային լուծույթում դիցիկլոհեքսան-18-կրաուն-6-ի ներկայությամբ ստանում են 1-քլորօկտան **48%** ելքով, իսկ նույն պայմաններում օկտանոլ-1-ի մեզիլատից 1-քլորօկտան ստացվում է 80% ելքով:



Հետաքրքիր է որպես միջֆազային տեղափոխման կատալիզատոր **պոլիմերակապված չորրորդային աղերի կիրառումը**: Այսպես, տոլուոլ – ջուր համակարգում $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}^+(\text{Me})\text{P}(\text{O})(\text{NMe}_2)_2$ (R -ը պոլիմեր է) կատալիզատորն օգտագործելիս KCl և 1-բրոմօկտանի փոխազդեցությունից ստանում են 1-քլորօկտան 83% ելքով:

Նկարագրվել է **դի-էրբ-բութիլ ֆոսֆիտի քլորացումը քառաքլորածխածնով** սենյակային ջերմաստիճանում դիքլորմեթան – ջուր համակարգում 20% NaOH -ի և 5% SEFUA -ի ներկայությամբ:



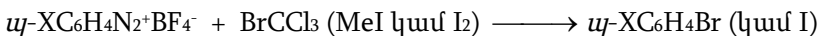
CCl_4 -ը CBr_4 -ով փոխելիս առաջանում է դի-էրբ-բութիլբրոմֆոսֆատ:

Ցավոք, այս եղանակն այլ դիալկիլֆոսֆիտների վրա տարածելու փորձերը հաջողություն չունեցան: Այսպես, դիէթիլֆոսֆիտից նույնիսկ 0–5°C-ում առաջանում էր 83% տետրաէթիլպիրոֆոսֆատից և 17% դիէթիլջրածինֆոսֆատից բաղկացած խառնուրդ:

Բրոմիդների և յոդիդների սինթեզ

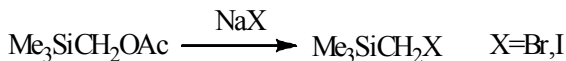
Գրականության մեջ նկարագրվել է համապատասխան հալոգենիդներից և մեզիլատներից **ալկիլբրոմիդների** և **ալկիլյոդիդների** ստացման մի քանի եղանակներ: Առավել ընդհանուր եղանակ է բենզոլ – ջուր համակարգի և պոլիմերակապված տետրաալկիլամոնիումային աղի ($R-C_6H_4N^+Me_2BuCl^-$) օգտագործումը: Այս պայմաններում բրոմիդների ելքը հասնում է 32-72%: Հարկ է նշել, որ KBr -ի և $(-)-R$ -օկտանոլ-2-ի մեզիլատի միջև ռեակցիան ընթանում է $SF_2^+BF_4^-$ -ի ներկայությամբ ջրային լուծույթում քիրալ կենտրոնի մոտ 86% ինվերսիայով և բերում է 73-78% ելքով $(+)-2$ -բրոմօկտանի ստացմանը ($[\alpha]_D^{20}$ 29,2°; օպտիկական մաքրությունը 72,4%): Հետաքրքիր է, որ միևնույն պայմաններում $(-)-R$ -օկտանոլ-2-ի մեզիլատի և KI -ի միջև ռեակցիայի ժամանակ ընթանում է գրեթե լիակատար ռացեմացում և ստացված 2-յոդօկտանը (ելքը 70-74%) ունի $[\alpha]_D^{20} +0,8^\circ$ (օպտիկական մաքրությունը 1,7%): Ռացեմացումն իրականանում է, հավանաբար, յոդի ատոմների փոխանակմամբ:

Կալիումի ացետատի և 18-կրաուն-6-ի ներկայությամբ արենդիազոնիումբորֆտորիդները փոխազդում են բրոմատրիքլորմեթանի կամ մեթիլյոդիդի հետ՝ առաջացնելով համապատասխանաբար **արիլբրոմիդներ** (ելքերը 35-90%) կամ **արիլյոդիդներ** (45-94%).



Նկատվել է, որ (ացետոքսիմեթիլ)տրիմեթիլսիլանը $NaBr$ -ի կամ NaI -ի ջրային լուծույթի հետ 10% (մոլ) SF_6 -ի (կամ 20%

(մոլ) SF_5U_3 ներկայությամբ 11օր (կամ համապատասխանաբար 2,5 ժամ) եռացնելիս առաջանում է բրոմմեթիլտրիմեթիլսիլան (եկքը 86%) կամ համապատասխանաբար յոդմեթիլտրիմեթիլսիլան (եկքը 82%):



Անկասկած շատ օգտակար է **յոդքլորմեթանի** սինթեզը դիքլորմեթանից ջրային լուծույթում SF_5ZrF_5 -ի ներկայությամբ, ընդ որում՝ միաժամանակ առաջանում է **դիյոդմեթան**:

Թիոցիանատների (ռոդանիդների) սինթեզ

Ալկիլքլորիդների, ալկիլբրոմիդների կամ ալկիլյոդիդների, ինչպես նաև բենզիլհալոգենիդների փոխազդեցությունը կալիումի ռոդանիդի (KSCN) հետ իրականացնում են ջրային լուծույթներում **ալիկվատ-336**-ի կամ երրորդային ամինների, օր.՝ **ն-տրիբուտիլամինի** (հավանաբար, ռեակցիայի ընթացքում ամինները վերածվում են չորրորդային ամոնիումային աղերի), **բենզիլտրիմեթիլամոնիումի քլորիդի**, **տետրաբուտիլամոնիումի բրոմիդի**, **պոլիէթիլենգլիկոլի եթերի** ներկայությամբ: Կարելի է օգտագործել նաև դիցիկլոհեքսանո-18-կրաուն-6: Մի շարք դեպքերում ելքերը քանակական են, օր.՝ այդպես է ընթանում ալկիլհալոգենիդների ռեակցիան կալիումի թիոցիանատի հետ **ալիկվատ-336**-ի ներկայությամբ:



RX (թիոցիանատի եկքը, %). EtBr (92); EtI (99); $n\text{-PrBr}$ (100); $n\text{-BuCl}$ (100); $n\text{-BuBr}$ (99); $n\text{-BuI}$ (96); $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ (100); $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ (99); $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{I}$ (100); $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ (100):

Թիոցիանատների սինթեզի ընդհանուր եղանակ

10գ ալկիլհալոգենիդի, կալիումի ռոդանիդի (KSCN) կրկնակի ավելցուկի (5%-անոց ջրային լուծույթի տեսքով) և 5% (մոլ)

ալիկվատ-336-ի խառնուրդը խառնում են և տաքացնում 100°C մինչև ռեակցիայի ավարտը: Ստացված թիոցիանատներն անջատում են համապատասխան լուծիչով և թորում:

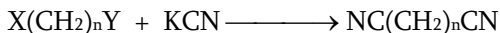
Թիոցիանատների գրեթե քանակական ելքեր են ստանում նաև ալիկվատ-336-ը *ն*-տրիբութիլամինով կամ *ն*-բութիլամինով փոխարինելիս (սակայն այս դեպքում *ն*-բութիլթիոդիդը չի փոխադրում կալիումի ռոդանիդի (KSCN) հետ): **Միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորների բացակայության դեպքում ռեակցիան կամ բոլորովին չի ընթանում, կամ էլ թիոցիանատների ելքերը չափազանց փոքր են (1-17%):**

Գերազանց արդյունքներ են ստացվել նաև ալկիլհալոգենիդների կամ բենզիլթրիդի և կալիումի ռոդանիդի (KSCN) փոխադրեցության ժամանակ ՏԷԲԱԲ-ի ներկայությամբ ջրային լուծույթում:

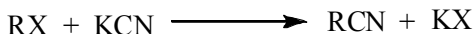
Նիտրիլների սինթեզ

Հատուկ հետաքրքրություն է ներկայացնում ՄՖԿ-ի կիրառումը ալկիլհալոգենիդներից և ալկիլմեզիլատներից **ալիֆատիկ շաքի նիտրիլների** սինթեզի համար, քանի որ սովորական եղանակները շատ հաճախ չեն տալիս բավարար արդյունքներ: Հատկապես լավ արդյունքներ են ստացվել որպես կատալիզատոր **կրաուն-էթերները, պոլիմերակապված չորրորդային ամոնիումային աղերը և բենզիլտրիմեթիլամոնիումի քլորիդը** (FSUՄԲ) օգտագործելիս: Օգտագործվել են նաև ցիկլիկ ֆոսֆոնիումային և արսոնիումային աղերը, ալիկվատ-336, պոլիէթիլենգլիկոլի էթերները: Ցույց է տրվել, որ ալկիլթրոմիդների և կալիումի ցիանիդի (KCN) միջև ռեակցիան կատալիզում են նաև առաջնային, երկրորդային և երրորդային ամինները, հատկապես տրի-*ն*-բութիլամինը և տրի-*ն*-հեքսիլամինը, որոնք օգտագործելիս *ն*-բութիլթրոմիդից ստացվել է վալերիանաթթվի նիտրիլը համապատասխանաբար 100% և 91,8% ելքերով: Հյուղավորված առաջնային ալկիլթրոմիդներից ստացվում են նիտրիլներ ցածր ելքերով:

Մշակվել է մոնո- և դիքլորիդներից և բրոմիդներից **մոնո- և դինիտրիլների սինթեզի** շատ հարմար եղանակ՝ 18-կրաուն-6-ի կատալիտիկ քանակների օգտագործմամբ



X, Y, n (ելքը,%). Br, Br, 3 (97,3); Br, Cl, 3 (100); Br, Br, 4 (100);
Cl, Cl, 4 (86-94)



RX (ելքը,%). 1-C₆H₁₃Br (100); 1-C₆H₁₃Cl (90,6); 2-BrBu (69,7);
2-BrC₈H₁₇ (56-62); 2-ClC₈H₁₇ (77,5); PhCH₂Cl (Br) (94-100):

Նիտրիլների ստացման եղանակ.

Գլուտարաթթվի դինիտրիլի սինթեզը: 11,7գ չոր կալիումի ցիանիդի, 25 մլ ացետոնիտրիլի, 5,08 գ 1,3-դիքլորպրոպանի և 1,01գ 18-կրաուն-6-ի խառնուրդը եռացնում են 1,5 ժամ: Ռեակցիայի ավարտից հետո (ԳՀՔ հսկում) սառեցված խառնուրդը ֆիլտրում են, նոսրացնում ջրով, լուծահանում դիքլորմեթանով, չորացնում MgSO₄-ով և լուծիչները հեռացնելուց հետո թորում: Ելքը 4,1գ; t_{եռ.} 78-82°C (0,13 մմ ս.ս.):

Ցիկլոհեքսիլքլորիդից և ցիկլոհեքսիլբրոմիդից ռեակցիայի պայմաններում ստացվում են **ցիկլոհեքսեն** (ելքը 32-46%), իսկ **արիլհալոգենիդները չեն փոխազդում:** Նմանօրինակ պայմաններում որպես լուծիչ դիքլորմեթան օգտագործելիս փոխազդում են բենզիլհալոգենիդները և նրանց ածանցյալները համապատասխան նիտրիլների առաջացմամբ 85-95% ելքերով:



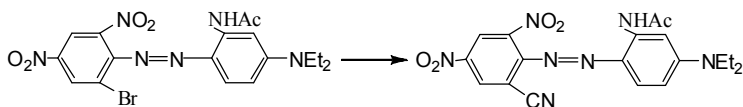
Ar = Ph, 4-O₂NC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 3,4-(MeO)₂C₆H₃

ՏԷԲԱՔ-ի կամ հեքսադեցիլտրիմերիլամոնիումի բրոմիդի (ՀԴՏՆԱՔ) ներկայությամբ հնարավոր է տեղակալել α -իմինո-քլորիդներում կրկնակի կապի մոտ գտնվող քլորը ցիան-իմբով:

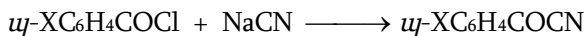


X (%). H (86); 4-Me (68); 4-Cl (80); 2-Cl (47); 3-Br (93);
4-MeO (79); կատալիզատոր ՀԴՏՆԱՔ:

Հետաքրքիր է նշել, որ **որոշ դեպքերում հնարավոր է հալոգենի տեղակալումը արոմատիկ օղակում**: Այսպես, ջրային լուծույթում ԲՏՄԱՔ-ի ներկայությամբ *N*-ացետիլ-2-քլորանիլինի և նատրիումի ցիանիդի (NaCN) փոխազդեցության արդյունքում առաջանում է 2-ացետամիդոբենզոյական թթվի նիտրիլը 50% ելքով: 2'-Ացետամինո-6-բրոմ-2,4-դինիտրո-4'-դիէթիլամինոագոբենզոլի և պոնձի (I) ցիանիդի (CuCN) փոխազդեցությամբ տրիբուտիլօկտիլամոնիումի քլորիդի ներկայությամբ տեղի է ունենում բրոմի տեղակալում ցիան-իմբով (նիտրիլի ելքը 80%):

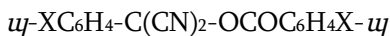


Մշակվել է ՏԲԱՔ-ի ներկայությամբ բենզոնիլքլորիդի և նատրիումի ցիանիդի (NaCN) միջև փոխանակման ռեակցիայով բենզոնիլցիանիդների սինթեզի հարմար եղանակ, որը թույլ է տալիս ստանալ այլ ճանապարհներով դժվարամատչելի **բենզոնիլ ցիանիդները** լավ ելքերով:



X (ելքը, %). H (60); Me (72); MeO (60), Cl (22):

Քլորտեղակավածի դեպքում ելքի կտրուկ անկումը բացատրվում է մրցակցող դիմերման ռեակցիայով, ինչը բերում է հետևյալ արիլաձանցյալների առաջացմանը՝

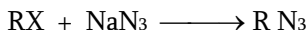


Քլորիդի դեպքում դիմերի ելքը կազմում է 46%, իսկ չտեղակալված արիլաժանցյալի համար՝ 35%:

Բենզոիլցիանիդի սինթեզը: Մինչև 0°C սառեցված 51 գ բենզոիլքլորիդի, 100 մգ SFU.F-ի և 300 մլ դիքլորմեթանի խառնուրդին ավելացնում են 20 մլ ջրում 18 գ նատրիումի ցիանիդի լուծույթը, խառնում են մինչև բենզոիլքլորիդի անհետացումը (~ 1 ժամ), ֆիլտրում են, անջատում օրգանական շերտը, չորացնում MgSO_4 -ով և թորում: Ելքը 25 գ, $t_{\text{եռ.}} 105^{\circ}\text{C}$ (0,1 մմ ս.ս.); $t_{\text{հալմ.}} 30-32^{\circ}\text{C}$: Մնացորդը բյուրեղացնում են սպիրտից, ստանում են դիմեր, $t^{\circ}_{\text{հ.}} 94-95^{\circ}\text{C}$:

Ազիդների սինթեզ

Ազիդների սինթեզը ՄՖԿ-ի պայմաններում դեռևս բավականաչափ ուսումնասիրված չէ: Մշակվել է ալկիլ- և ցիկլոալկիլհալոգենիդներից նատրիումի ազիդի ազդեցությամբ ալկիլ- և ցիկլոալկիլազիդների սինթեզի ընդհանուր եղանակ ջրային լուծույթում ալիկվատ-336-ի ներկայությամբ:



RX (ելքը, %). *is*-BuI (89); *is*-BuBr (97); *is*-BuCl (65), *is*-C₅H₁₁Br (89); *is*-C₆H₁₃Br (87); *is*-C₇H₁₅Br (92); *is*-C₈H₁₇Br (92); *is*-C₁₀H₂₁Br (93); ցիկլո-C₆H₁₁I (77; միաժամանակ առաջանում է 23% ցիկլոհեքսեն); ցիկլո-C₆H₁₁Br (74-78; միաժամանակ առաջանում է 12% ցիկլոհեքսեն):

Ազիդների սինթեզի ընդհանուր եղանակ: 10,25 գ ($\sim 0,16$ մոլ) նատրիումի ազիդի 25%-անոց ջրային լուծույթի և 1,62 գ ալիկվատ-336-ի խառնուրդին լավ խառնման պայմաններում ավելացնում են 0,08 մոլ ալկիլհալոգենիդ, տաքացնում են 100°C , անընդհատ շատ արագ խառնելով: Հալոգենիդի լրիվ ծախսվելուց հետո (ԳՀՔ ստուգում) օրգանական շերտը անջատում են, չորացնում և թորում:

Ջրային լուծույթում տետրաբորիլամոնիումի բրոմիդի կամ բենզոլում 18-կրաուն-6-ի ներկայությամբ բենզիլբրոմիդը նույնպես ռեակցում է կալիումի ազիդի հետ, առաջացնելով բենզիլազիդ 87% ելքով: Պոլիէթիլենգլիկոլի եթեր կիրառելիս բենզիլազիդի ելքը հասնում է քանակական: ՄՖԿ-ի պայմաններում (SF₆ կամ 18-կրաուն-6-ի) բավական հարթ է ընթանում բրոմի տեղակալումը ազիդային խմբով բրոմքացախաթթվի էթիլ էսթերում և 3-հիդրօքսի(կամ մեթօքսի)-3-ֆենիլպրոպիոնաթթվի մեթիլ էսթերում:

Նիտրումիացությունների սինթեզ

Նիտրոալկանների սինթեզն իրականանում է ալկիլհալոգենիդի (կամ բենզիլհալոգենիդի), կալիումի նիտրիտի և 18-կրաուն-6-ի խառնուրդի (վերցված համապատասխանաբար 20 : 22 : 1 հարաբերությամբ) տաքացմամբ ացետոնիտրիլում:



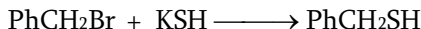
RX (եյքը, %). 1-BrC₈H₁₇ (65-70); 1-IC₆H₁₃ (50-55);
2-BrC₂H₄C₆H₅ (32); 3-Br-1-PhC₃H₆ (51); PhCH₂Cl (34-51):

Որպես կողմնակի արգասիքներ առաջանում են համապատասխան նիտրիտները: Ցիկլոհեքսիլբրոմիդը ռեակցիայի պայմաններում գործնականորեն չի փոխարկվում նիտրումիացությունների:

Դիքլորմեթանի միջավայրում մեթիլտրիօկտիլամոնիումի քլորիդի ներկայությամբ Ն-բութիլմեզիլատի և կալիումի նիտրիտի (KNO₂) փոխազդեցությամբ ստացվում է 1-նիտրոբութան (եյքը 32%):

Թիոլների և սուլֆիդների սինթեզ

Նկատվել է, որ պոլիէթիլենգլիկոլի եթերի ներկայությամբ բենզիլբրոմիդը բենզոլային լուծույթում ընդունակ է փոխազդել KSH-ի հետ, առաջացնելով ֆենիլմեթանթիոլ քանակական ելքով:



Ջրային լուծույթում **ալկիլհալոգենիդները** և **բենզիլթիոլը** փոխազդում են նատրիումի սուլֆիդի հետ $\text{SF}_2\text{N}_2\text{F}$ -ի ներկայությամբ և առաջացնում են դիալկիլ(դիբենզիլ)սուլֆիդներ բարձր ելքերով:

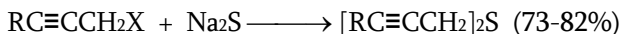


RX (եկլը, %). *ն*- $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ (90); *ն*- $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$ (98); PhCH_2Cl (94);
ն- $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{Me})\text{Cl}$ (90); *ն*- $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ (91); *ն*- $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}(\text{Me})\text{Br}$ (91);
 $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{Br}$ (81):

Բարձր ելքերով սուլֆիդներ ստացվում են նաև **ալիլ** կամ **պրոպարգիլհալոգենիդների** և նատրիումի սուլֆիդի (Na_2S) փոխազդեցությամբ ջրում SF_6 -ի ներկայությամբ:



$\text{R} = \text{H}, \text{Ph}, \text{Me}; \text{R}' = \text{H}, \text{Me}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$



$\text{R} = \text{H}, \text{Ph}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

Սուլֆոթթուների սինթեզ

$\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{R}_3\text{N}$ ($\text{R} = \text{ն-Pr}, \text{ն-Bu}, \text{ն-C}_5\text{H}_{11}, \text{ն-C}_6\text{H}_{13}, \text{ն-C}_8\text{H}_{17}$) համակարգում 2,4-դիինիտրոբյուրեներգոլի վրա կալիումի դիսուլֆատ ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ազդելիս $0-8^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանում քլորը տեղակալվում է սուլֆոխմբով:

Այսպիսով, ներկայացված եղանակները, որոնք հիմնված են նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաներում ՄՖԿ-ի կիրառման

վրա, մեծամասամբ գերազանցում են ավանդական եղանակները կատարման պարզությամբ, էլքերով և վերջանյութերի որակով:

Օրգանական անիոնների մասնակցությամբ նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաներ

Այդ ռեակցիաները օրգանական քիմիայի կարևորագույն ռեակցիաներն են, քանի որ թույլ են տալիս ստեղծել C–O կապեր (էթերների, էսթերների, ացետալների, գլիկոզիդների, թթվածին պարունակող հետերոցիկլերի սինթեզ), C–S կապեր (թիոէթերների սինթեզ), C–N կապեր (ամինների սինթեզ) և, ինչը հատկապես արժեքավոր է, C–C կապեր (ալկիլում, արիլում, ացիլում և ածխածնի ատոմի մոտ ակտիվ ջրածնի տեղակալման այլ ռեակցիաներ):

C–O կապերի առաջացում

Եթերների սինթեզ

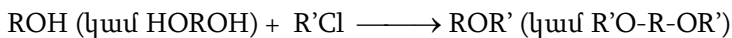
ՄՖԿ-ն առավել արդյունավետ կիրառվել է ***Վիլյամսոնի սիմետրիկ և ոչ սիմետրիկ եթերների սինթեզում***: Սովորաբար *ալիֆատիկ եթերներ* կամ *ալկիլբենզիլեթերներ* սինթեզելիս ռեակցիան կատարում են դիքլորմեթան – ջուր, նավթային եթեր – ջուր, բենզոլ – ջուր, իզոպրոպիլ եթեր – ջուր համակարգերում: Որպես միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորներ օգտագործում են SF₆U₂, SF₆F և SF₆Ք, SEtF₆Ք, ալիկվատ 336, կրաուն-եթերները: Հատուկ դեպքերում, օրինակ, պոլիէթիլեն-գլիկոլի ոչ լրիվ եթերներն ալկիլելիս, որպես կատալիզատոր ծառայում են հենց այդ ոչ լրիվ եթերները: Ռեակցիան ընթանում է **25-70°C** ջերմաստիճանային միջակայքում (ռեագենտների բնույթից կախված), ռեակցիայի տևողությունը 30 րոպեից մինչև մի

քանի ժամ: RO^- մասնիկի ծնման համար սովորաբար օգտագործում են NaOH -ի ավելցուկ (որպես կանոն, 50%-անոց ջրային լուծույթի ձևով): Կատալիզատորի քանակը կազմում է 3-5% (մոլ.), ռեակցիան կատարում են շատ արագ խառնման պայմաններում: **Ալկիլոդ ազենտներ** կարող են լինել **առաջնային ալկիլ-**, (երկրորդայինների հետ ռեակցիան հաճախ կամ վատ է գնում, կամ էլ բոլորովին չի գնում), **բենզիլ-**, **ալիլհալոգենիդները**, **դիալկիլսուլֆատները** (հաճախ դիմերիլսուլֆատը): Ալկիլման ռեակցիայի մեջ բավականին հեշտ են մտնում ինչպես **առաջնային**, այնպես էլ **երկրորդային ալիֆատիկ սպիրտները** կամ **բենզիլսպիրտները** (երկրորդային սպիրտների դեպքում ռեակցիայի տևողությունն աճում է):

Եթերների սինթեզի եղանակ.

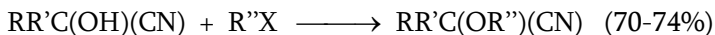
Մերիլ-2-ֆենիլէթիլ եթերի սինթեզ ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$): 200 մլ նավթային եթերի (եռ. ջերմ. $50\text{-}70^\circ\text{C}$) մեջ 61 գ 2-ֆենիլէթանոլի և 1 գ SFU_3 -ի լուծույթը շատ արագ խառնում են NaOH -ի 50%-անոց ջրային լուծույթի ավելցուկի հետ 15-30 րոպե: Այնուհետև 1 ժամվա ընթացքում կաթիլներով ավելացնում են 63 գ դիմերիլսուլֆատ, ռեակցիոն խառնուրդը սառեցնում են 45°C -ից ցածր, խառնում ևս 3 ժամ, ավելացնում 10 մլ ամոնիակի ջրային լուծույթ և 30 րոպե հետո լցնում ջրի մեջ: Օրգանական շերտն անջատում են և թորում: Ելքը 93%, $t_{\text{եռ.}} 63^\circ/12$ մմ ս.ս.:

Բարձր ելքերով է ընթանում **սպիրտների ալկիլումը ալկիլհալոգենիդներով SFU_3 -ի ներկայությամբ**



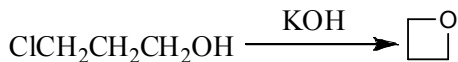
R, R' (ելքը, %). *Ն*-Bu, PhCH₂ (92); *Ն*-BuOCH₂CH₂, *Ն*-Bu (82); *Ն*-C₈H₁₇, *Ն*-Bu (95); CH₂=CHCH₂, *Ն*-Bu (72); -(CH₂)₄-, Et (93, առաջանում է առավելապես EtO(CH₂)₄-OEt և միայն 3% մոնոէթիլէթեր); CH₃OCH₂CH(Me)-, *Ն*-Bu (97):

Լավ արդյունքներ է տալիս **ցիանհիդրինների ալկիլում** ալիկվատ 336-ի ներկայությամբ CH_2Cl_2 – 50%-անոց NaOH համակարգում 0°C -ում:



$\text{R} = \text{H}, \text{Alk}$

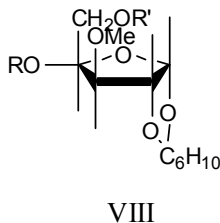
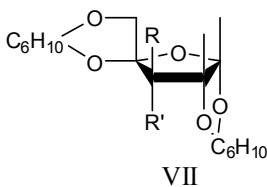
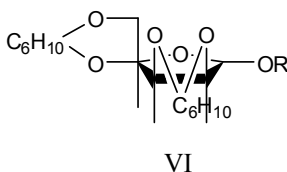
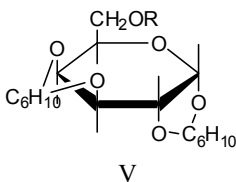
Մոլեկուլում հարմար դիրքերում գտնվող հիդրօքսիլ խմբի և հալոգենի ատոմի առկայության դեպքում կարող է տեղի ունենալ **ներմուլեկուլային *O*-ալկիլում**՝ թթվածին պարունակող հետերոցիկլերի առաջացմամբ, օր.՝, 2-քլորպրոպան մանրացված կծու կալիումի հետ առանց լուծիչի ալիկվատ-336-ի ներկայությամբ խառնելիս առաջանում է օքսեթան 25% ելքով:



ՄՖԿ-ը մեծ նշանակություն ունի **շաքարների քիմիայում**, քանի որ նախկինում գոյություն ունեցող շաքարների *O*-մեթիլման և *O*-բենզիլման եղանակները հաճախ բերում էին ոչ բավարար արդյունքների: Միստեմատիկ հետազոտությունների արդյունքում պարզվել է, որ մեկ-, երկու- և երեք ազատ հիդրօքսիլ խմբերով ացետալացված մոնոշաքարների *O*-ալկիլման միջֆազային եղանակը զգալիորեն գերազանցում է բոլոր հայտնի եղանակները:

Այսպես, 1,2 : 3,4-դի-*O*-ցիկլոհեքսիլիդեն- α -D-**գալակտոպիրանոզի (V)**, 2,3 : 5,6-դի-*O*-ցիկլոհեքսիլիդեն- α -D-**մանոֆուրանոզի (VI)**, 1,2 : 5,6-դի-*O*-ցիկլոհեքսիլիդեն- α -D-**գլյուկոֆուրանոզի VII** ($\text{R}=\text{OH}$, $\text{R}'=\text{H}$) և 1,2 : 5,6-դի-*O*-ցիկլոհեքսիլիդեն- α -D-**ալլոֆուրանոզի VII** ($\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{OH}$), ինչպես նաև ալիլային և էթօքսիկարբոնիլային VIII ($\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}=\text{CH}_2$ կամ COOEt) ածանցյալների միջֆազային պայմաններում **դիմեթիլսուլֆատով *O*-մեթիլումը** բերում է համապատասխան մեթիլ եթերների

առաջացման, որոնք օժտված են մաքրության բարձր աստիճանով և հեշտ բյուրեղանում են (ելքերը 64-100%):



Հետաքրքիր է, որ VII ($R=OH$, $R'=H$) միացության O-մեթիլումը **մեթիլյոդիդով** ընթանում է շատ դանդաղ և նույնիսկ երկու օր հետո փոխարկումը հասնում է միայն $\approx 70\%$, ինչը կարելի է բացատրել յոդիդ-իոնի դանդաղեցնող ազդեցությամբ:

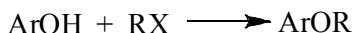
- Ացետալացված մոնոշաքարների մեթիլման ընդհանուր եղանակ:** Սուբստրատի բենզոլային լուծույթը ($0,1 \text{ մգ/մլ}$), դիմեթիլսուլֆատի եռապատիկ ավելցուկը և 2%-անոց (սուբստրատի քանակից) ՏԷԲԱՔ թափահարում են 50%-անոց NaOH-ի կես ծավալով: Ռեակցիայի ավարտից հետո (ՆՇՔ ստուգում) բենզոլային շերտն անջատում են, ջրայինը լուծահանում ծավալի կես քանակի բենզոլով: Միացված բենզոլային լուծույթը լվանում են ջրով, որը պարունակում է $KY-2(H^+)$ կատիոնիտ (ՏԷԲԱՔ-ի նկատմամբ տասնապատիկ ավելցուկ)՝ կատալիզատորը հեռացնելու համար, ֆիլտրում են և գոլորշիացնում: Անհրա-

ժեշտության դեպքում կատարում են քրոմատագրաֆիական մաքրում:

Ինչպես երևում է վերը բերված տվյալներից, ՄՖԿ-ի պայմաններում ացետալացված մոնոշաքարների մեթիլումն ըստ **առաջնային, երկրորդային և գլիկոզիդային հիդրօքսիլների** ընթանում է բարձր ելքերով: Սակայն ռեակցիայի տևողությունը տարբեր է. երկրորդային և գլիկոզիդային հիդրօքսիլների դեպքում այն կազմում է 0,5-1 ժամ, իսկ առաջնային հիդրօքսիլի համար՝ 27 ժամ:

Այսպիսով, կարելի է եզրակացնել, որ **ՄՖԿ կիրառվում է շաքարների այն ածանցյալների Օ-ալկիլման համար, որոնք կայուն են ալկալիների հանդեպ և վատ են լուծվում ջրում:**

Ալկիլման ՄՖԿ-ի եղանակը շատ հարմար է **ֆենոլների ալկիլման համար:** Մշակվել են ֆենոլների ալկիլման մի քանի եղանակներ:



Ar, RX (եթերի ելքը, %). Ph, MeI (95); Ph, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ (77);

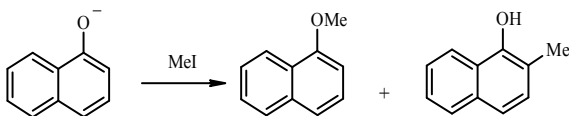
Ph, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{CH-CH}_2\text{Cl}$ (77); Ph, *n*-BuBr(85); Ph, $\text{ցիկլոC}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ (73); Ph,

PhCH_2 (86); Ph, $\text{PhCH}(\text{Me})\text{Br}$ (91) և այլն:

- **Ֆենոլների ալկիլման ընդհանուր եղանակ:** 50 մլ դիքլորմեթանի, 50 մլ ջրի, 10 մմոլ ֆենոլի, 15 մմոլ NaOH-ի, 20-30 մմոլ ալկիլող ագենտի, 0,1-1 մոլ կատալիզատորի խառնուրդը խառնում են 2-12 ժամ թրթռախառնիչում սենյակային ջերմաստիճանում: Օրգանական շերտն անջատում են, ջրայինը լուծահանում դիքլորմեթանով: Միացված օրգանական շերտերը լվանում են ջրով, ալկալու լուծույթով, նորից ջրով՝ մինչև չեզոք ռեակցիա: Լուծիչը հեռացնելուց հետո թորում կամ վերաբյուրեղացնում են ալկիլֆենոլները: Որպես կատալիզատոր օգտագործվում է բենզիլտրի-*ն*-բութիլամոնիումի հալոգենիդը:

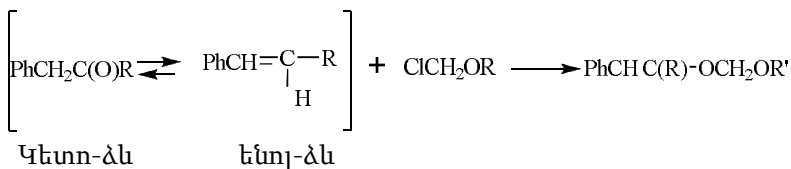
Այս եղանակը կիրառելի է **էլեկտրոնաակցեպտոր** և **էլեկտրոնադոնոր** տեղակալիչներով ֆենոլների համար, նաֆթոլների և տարածականորեն դժվարամատչելի ֆենոլների համար: Մեծամասամբ տարբեր ալկիլող ագենտներ օգտագործելիս (մեթիլյոդիդ, ալիլբրոմիդ, էպիքլորհիդրին, ցիկլոպենտիլբրոմիդ, *ի*-բութիլբրոմիդ, բենզիլքլորիդ, 1-բրոմ-1-ֆենիլէթան, բրոմքացախաթթվական էսթեր, դիմեթիլսուլֆատ) ֆենոլների եթերների ելքերը բարձր են (73–95%) և միայն **1- և 2-նավթոլների** դեպքում էպիքլորհիդրինով ալկիլելիս ելքը նվազում է մինչև 41–42%:

Նավթոլների, β-դիկետոնների և այլ կարբոնիլային **ամրիդենտ իոններ առաջացնելու ընդունակ** միացությունների ալկիլացումը կարող է բարդանալ ոչ միայն նավթոլների կամ ենոլների **եթերների**, այլ նաև **C-ալկիլման արգասիքների** առաջացմամբ: Այսպես, **նավթոլ-1 –ը մեթիլացնելիս** առաջանում են O- և C-մեթիլման արգասիքներ, որոնց հարաբերակցությունը և ընդհանուր ելքը կախված են օգտագործվող լուծիչից և կատալիզատորի առկայությունից:



Միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորի ներմուծումը տեղաշարժում է ռեակցիան O-ալկիլման ուղղությամբ, ընդհուպ մինչև C-ալկիլման լրիվ բացառումը, մեծացնում է ալկիլման արգասիքների ելքը և, բացի դրանից, կրճատում է ռեակցիայի տևողությունը: ՄՖԿ-ի պայմաններում ռեակցիան ավարտվում է 20 ժամում 5 օրվա փոխարեն:

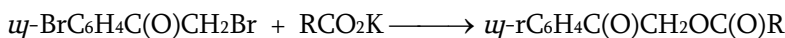
ՄՖԿ-ի պայմաններում ալկիլմամբ կարող են սինթեզվել նաև **ենոլների եթերներ**: Որպես ալկիլող ագենտներ օգտագործվում են ալկալիների հանդեպ շատ զգայուն α-քլորեթերները:



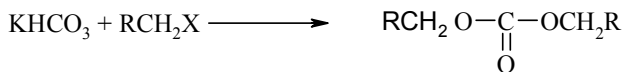
R, R' (ելքը, %). Ph, Me (55); Ph, *hqn*-Pr (60); Ph, *ն*-Bu (56); Me, Me (26); Me, *hqn*-Pr (25); Me, *ն*-Bu (36):

Էսթերների սինթեզ

ՄՖԿ-ի պայմաններում էսթերները կարելի է սինթեզել թթուների աղերը հալոգենիդներով ակիլելով կամ էլ սպիրտները ացիլելով: Այսպես, *ալ*-բրոմֆենացիլ էսթերներ ստացվում են *α, ալ*-դիբրոմացետոֆենոնի և կարբոնաթթուների կալիումական աղերի փոխազդեցությամբ ացետոնիտրիլում դիցիկլոհեքսանո-18-կրաուն-6 կատալիտիկ քանակների ներկայությամբ (պինդ – հեղուկ համակարգ):



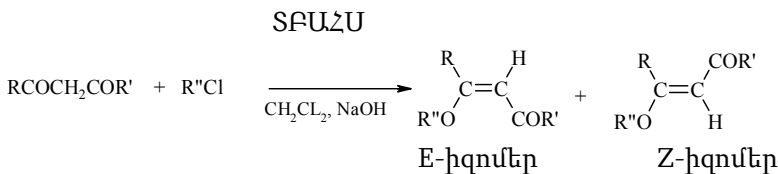
Կարբոնատների ստացման ինքնատիպ եղանակ է չոր կալիումի հիդրոկարբոնատի (KHCO_3) և կալիումի կարբոնատի (K_2CO_3) խառնուրդի ակիլմամբ **ակիլհալոգենիդներով** տոլուոլում և բարձրաեռ նավթային եթերում ակիկվատ 336-ի ներկայությամբ:



R (ելքը, %). *ն*-C₅H₁₁ (72); *ն*-C₆H₁₃ (74); *ն*-C₇H₁₅ (71); *ն*-C₉H₁₉ (78); *ն*-C₁₁H₂₃ (67); *ն*-C₁₅H₃₁ (83); Ph (85); 2-MeC₆H₄ (81); 3-ClC₆H₄ (86):

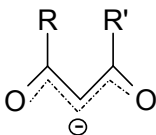
ՄՖԿ-ի պայմաններում **β-դիկարբոնիլային միացությունների ացիլումը** բերում է **O-ացիլման արգասիքների առաջացմանը** (այն ժամանակ, երբ սովորական պայմաններում, որպես

կանոն, առաջանում են ինչպես **C-ացիլման**, այնպես էլ **O- և C-ացիլման արգասիքների խառնուրդ**):

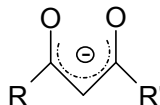


R, R', R'' (փոխարկում,%. E- և Z-իզոմերների հարաբերակցությունը). Me, Me, COMe (97, 55:45); Me, Me, COPh (99, 60:40); Me, COOEt, COMe (83, 93:7); Me, CO₂Et, COPh (88; 96:4):

Միայն **մալոնաթթվի էսթերի դեպքում** ցածր ելքով (~10%) ստացվել է C – ացիլման արգասիքը: Սովորաբար E-իզոմերներն ստացվում են ավելի բարձր ելքերով, ինչը կապված է այն բանի հետ, որ անիոնի E-իզոմերին բերող ձևն ավելի կայուն է, քան Z-իզոմերին բերող ձևը:



բերում է E-իզոմերին

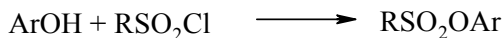


բերում է Z-իզոմերին

Լավագույն արդյունքներ ստացվել են **իոնական զույգերի լուծահանման եղանակը** կիրառելիս, այսինքն կատալիզատորի (SF₆ZU) և սուլֆատրատի հավասարամոլային քանակների դեպքում:

Օրգանական լուծիչ – SF₆Ք-ի 30%-անոց NaOH համակարգում **առաջնային և երկրորդային սպիրտները** հեշտ ացիլվում են ացիլքլորիդներով, սակայն **երրորդային սպիրտների** ացիլման համար անհրաժեշտ է օգտագործել պինդ – հեղուկ համակարգը (SF₆Ք – KOH(կամ NaOH) – օրգանական լուծիչ): Հարկ է նշել, որ անգամ այս պայմաններում **չի հաջողվել ստանալ երրորդային սպիրտների բենզատները**:

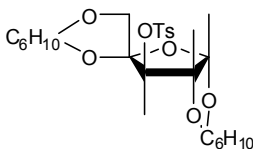
ՄՖԿ-ի եղանակը կիրառվում է ոչ միայն կարբոնաթթուների ածանցյալներով Օ-ացիլման համար, այլ նաև **այլ թթուների մնացորդները ներմուծելու համար** (օր.՝ *սուլֆոթթուների* կամ *ֆոսֆորական թթուների*): Նկարագրվել է բենզոլ – ջուր կամ դիքլորմեթան – ջուր համակարգերում ՏԷԲԱՔ-ի և NaOH-ի ներկայությամբ ֆենոլների և տարբեր սուլֆոնիլքլորիդների փոխազդեցությամբ **արիլսուլֆոնատների** ստացումը բարձր ելքերով:



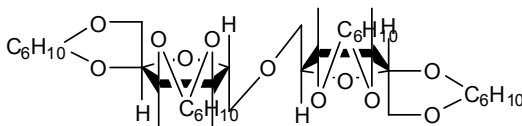
Ընտրելով ռեակցիայի պայմանները, կարելի է իրականացնել 3-ամինոֆենոլում հիդրօքսիլ խմբի ընտրողական սուլֆոնացումը: Ջուր – PhCl – ՏԲԱՔ – NaOH(NaHCO₃) համակարգում առաջանում է 3-ամինոֆենիլ բենզոլսուլֆոնատը 93–94% ելքով:

Մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում **մոնոշաքարներում դիօլային խմբավորման Օ-տոզիլումը**: Ինչպես ցույց է տրվել α - և β -մեթիլ-4,6-Օ-բենզիլիդեն-D-գլյուկոպիրանոզիդների օրինակի վրա, մոնոսախարիդի վրա *պ*-տոլուոլսուլֆոնիլքլորիդի՝ փոքր ավելցուկով ազդելիս դիքլորմեթան – ջուր համակարգում, ՏԲԱՀՄ և 5%-անոց NaOH-ի ներկայությամբ տոզիլումը հիմնականում իրականանում է **2-դիքլում**, արդյունքում առաջին մոնոշաքարից ստանում են 78% **2-Օ-տոզիլատ** և միայն **7% 3-Օ-տոզիլատ**, իսկ երկրորդից՝ 55% 2-Օ-տոզիլատ, 31% 3-Օ-տոզիլատ և 7% 2,3-դի-Օ-տոզիլատ:

Բենզոլ-ջրային ալկալի-ՏԷԲԱՔ համակարգում 1,2:5,6-դի-Օ-ցիկլոհեքսիլիդեն- α -D-գլյուկոֆուրանոզը գրեթե քանակական ելքով առաջացնում է **3-Օ-տոզիլատ**:



Իսկ 2,3:5,6-դի-*O*-ցիկլոհեքսիլդեն- α -*D*-մաննոֆուրանոզի դեպքում (ունի ազատ գլիկոզիդային հիդրօքսիլ) որպես հիմնական արգասիք առաջանում է հետևյալ երկշաքարը՝

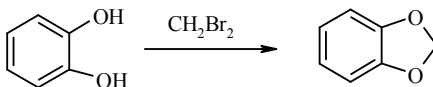


հավանաբար նախապես առաջացող ռեակցիոնունակ 1-*O*-տոզիլատում սուբստրատի անիոնով նուկլեոֆիլ տեղակալման արդյունքում:

Ալկիլման ռեակցիաներին համանման **երկրորդային սպիրտային խմբերը շաքարներում ացիլվում են ավելի արագ, քան առաջնայինները**: Ացիլման արագությունը նվազում է, երբ հիդրօքսիլը մասնակցում է ջրածնական կապի առաջացմանը:

Ացետալների սինթեզ

ՄՖԿ-ի կիրառումը շատ հարմար է նաև որոշ **ացետալներ** սինթեզելու համար: Առաջարկվել է դիբրոմմեթանով երկատոմանի *o*-ֆենոլների **մեթիլենման** հարմար եղանակ ՄՖԿ-ի պայմաններում:

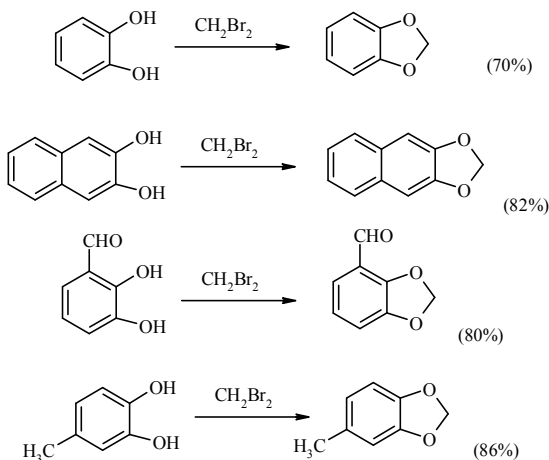


Այս եղանակը կիրառելի է ոչ միայն **պիրոկատեխինի**, այլ նաև արիլ *o*-դիհիդրօքսիարենների համար:

- **Մեթիլենման ընդհանուր եղանակ**: 0,15 *մոլ* դիբրոմմեթանի, 20 *մլ* ջրի և 1 *մմոլ* ադոգեն-464-ի խառնուրդը տաքացնում են մինչև եռալը, ազոտով դուրս են մղում օդը և 2 *ժ-վա* ընթացքում ավելացնում են 0,1 *մոլ* համապատասխան դիհիդրօքսիմիացությունը և 0,25 *մոլ* NaOH

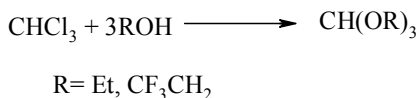
50 մլ ջրում: Արգասիքն անջատում են սովորական եղանակով:

Այս ճանապարհով պիրոկատեխինից ստացվել է բենզո-1,3-դիօքսուլանը (ելքը 70%), 2,3-դիհիդրօքսինադլթալինից՝ նավթո-[2,3- α]-1,3-դիօքսուլանը (82%), 2,3-դիհիդրօքսիբենզալդեհիդից՝ պիպերոնալը (80%), 4-մեթիլպիրոկատեխինից՝ 4-մեթիլբենզո-1,3-դիօքսուլանը (86%):



Օրթո-էթերների սինթեզ

ՄՖԿ ստանդարտ պայմաններում կիրառվել է նաև տրիէթիլ- և տրիֆտորէթիլ-օրթո-էթերների ստացման համար:



Օրթո-էթերների ստացման ընդհանուր եղանակ

- Օրթո-մրջնաթթվի էթիլ էթերի ստացումը: 198 գ քլո-րոֆորմի 80 մլ 50%-անոց NaOH-ի և 1,1 գ ՏԷԲԱՔ-ի խառ-

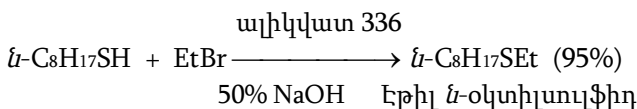
նուրդին կաթիլներով ավելացնում են 23 գ բացարձակ էթանոլ, ջերմաստիճանը պահելով 15–20°C-ից ոչ բարձր (լավ սառեցում): Խառնում են սենյակային ջերմաստիճանում 1 ժ, դատարկում են սառցաջրի մեջ, անջատում օրգանական շերտը, իսկ ջրայինը լուծահանում քլորոֆորմով: Քլորոֆորմային միացյալ լուծույթները լվանում են ջրով մինչև չեզոք ռեակցիա, չորացնում են MgSO_4 -ով: Ելքը 9գ (36%), $t_{\text{кип.}}=140-145^\circ\text{C}$:

Մեթիլ, *ն*-պրոպիլ, *իզո*-պրոպիլ-, *երր*-բուրիլ, ցիկլոհեքսիլ սպիրտները նման պայմաններում *օրթո*-էսթերներ չեն առաջացնում:

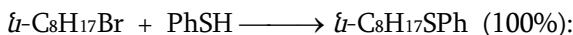
Այսպիսով, ՄՖԿ կարող է հաջողությամբ կիրառվել սպիրտների, կարբոնիլային միացությունների *Օ*-ալկիլման տարբեր արգասիքներ սինթեզելու համար:

С-S կապերի առաջացում

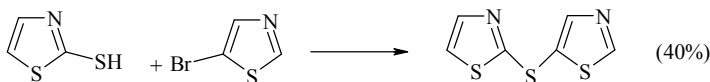
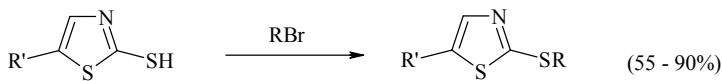
Միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորների ներկայությամբ **թիոլների** կամ **նրանց ալկալիական աղերի** և **հալոգենիդների** փոխազդեցությամբ կարելի է ստանալ **տարբեր սուլֆիդներ** (թիոլների դեպքում ալկալիների ներկայությամբ) երկֆազ **հեղուկ – հեղուկ** կամ **պինդ – հեղուկ** համակարգերում: Այս ճանապարհով կարելի է **սինթեզել դիալկիլսուլֆիդներ**, օր`



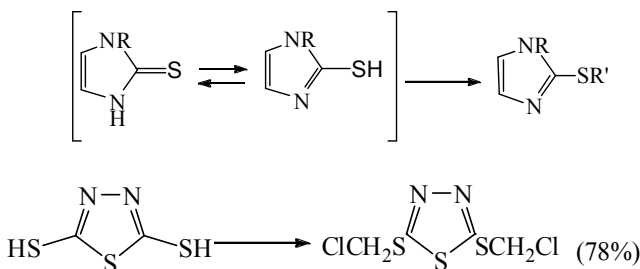
Նման ձևով ստացվել են **արիլալկիլսուլֆիդները**



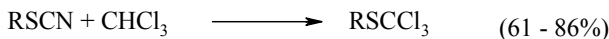
Սակայն օգտագործելով SF₆ կամ SF₆ և NaOH բենզոլ – ջուր համակարգում սինթեզվել են տարաբնույթ **ալկիլ(արիլ-կամ հետերոարիլ)սուլֆիդները**, օր.՝ 2-ալկիլ(ալիլ կամ արիլ)թիո-թիագոլների և բիս(թիագոլիլ-2)սուլֆիդի սինթեզները:



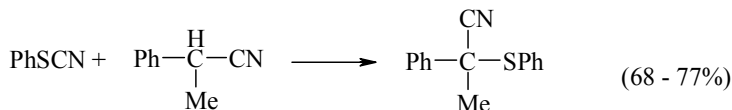
Ամբիդենտ հետերոցիկլիկ համակարգի ալկիլումը, որտեղ **հնարավոր է ռեակցիայի ընթացքը ըստ երկու ռեակցիոն կենտրոնների**, առաջին անգամ անցկացվել է 2-թիոքսո-2,3-դի-հիդրոթիմիդազոլի և նրա *N*-մեթիլածանցյալի օրինակի վրա: Պարզվել է, որ ՄՖԿ-ի պայմաններում ալկիլումն ընթանում է ըստ ծծմբի ատոմի:



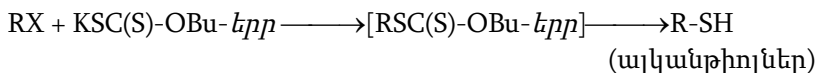
Հետաքրքիր է, որ C-S կապի առաջացումը հնարավոր է **ոչ միայն թիոլների և հալոգենիդների միջև ռեակցիայի արդյունքում**, այլ նաև **թիոցիանատների և ջրածնի բավականաչափ ակտիվ ատոմ պարունակող միացությունների փոխազդեցությամբ**: Այսպես, SF₆ և NaOH-ի ներկայությամբ ջուր – քլորոֆորմ համակարգում թիոցիանատները փոխազդում են **քլորոֆորմի կամ ֆենիլմեթիլացետոնիտրիլի** հետ, առաջացնելով համապատասխան սուլֆիդները:



R = Alk, PhCH₂, Ph, C₆H₁₁NC(CH₂)₃, Cl(CH₂)₃

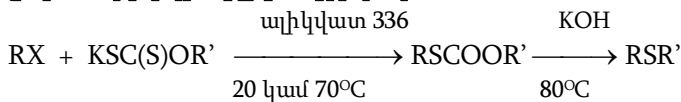


ՄՖԿ-ի պայմաններում ալկիլհալոգենիդները կարող են ակ-
կիլել **Օ-ալկիլդիթիոկարբոնատներն** ըստ ծծմբի ատոմի՝ առա-
ջացնելով **Օ-ալկիլ-S-ալկիլդիթիոկարբոնատներ**, որոնց հիդրո-
լիզը բերում է **ալկանթիոլների** ստացմանը: Այս եղանակը բարձր
ելքերով ալկանթիոլների ստացման ընդհանուր եղանակ է:



R (ելքը, %). C₅H₁₁(Me)CH (72); -C₈H₁₇ (87) և այլն:

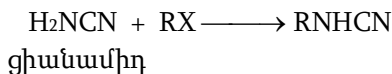
Օ,S-դիալկիլդիթիոկարբոնատների միջոցով ստանում են
նաև **ոչ սիմետրիկ դիալկիլսուլֆիդներ**.



C-N կապերի առաջացում

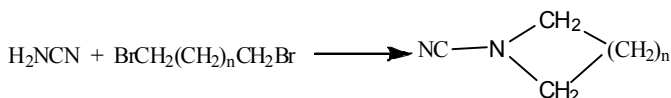
ՄՖԿ-ի եղանակն օգտագործվում է նաև **N-ալկիլման հա-
մար**, օրինակ, **ամինների ալկիլումը: Դիֆենիլամինից** ստացվում
է **բենզիլդիֆենիլամին** ԴՄՄՕ (կամ հեքսամետապոլ) – H₂O –
NaOH համակարգում ՏԷԲՍԲ-ի ներկայությամբ 74% ելքով:

Հաճախ ՄՖԿ-ի եղանակն օգտագործում են տարբեր **ամիդ-
ների ալկիլման համար**, օր.՝ ալիկվատ-336-ի կատալիտիկ քա-
նակների և 50%-անոց NaOH-ի ներկայությամբ կարելի է ալկիլել
ցիանամիդը:



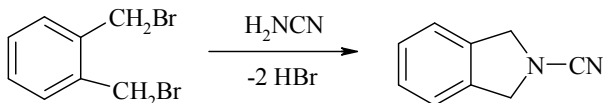
RX (եկը, %). PhCH_2Cl (96); $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ (91); $i\text{-BuBr}$ (80),
 EtBr (75); $\text{Me}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (55); Me_2CHBr (54); MeBr (32);
 MeOCH_2Cl (71); $i\text{-BuOCH}_2\text{Cl}$ (72):

Հալոգենիդի ավելցուկի դեպքում առաջանում են **դիալկիլ-
 ածանցյալներ**: Ռեակցիայի մեջ α, ω -դիհալոգենալկաններ ներ-
 մուծելիս ստացվում են **հետերոցիկլեր**:

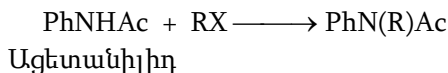


n (եկը, %). 2 (55); 3 (75); 4 (25)

1,2-Դիբրոմէթանի և 1,3-դիբրոմպրոպանի դեպքում հիմնա-
 կան ռեակցիա է հանդիսանում HBr -ի պոկումը: **օ-Դի(բրոմմե-
 թիլ)բենզոլից** ստանում են **2-ցիանո-2,3-դիհիդրոդիզոլինոլ** 50%
 ելքով:

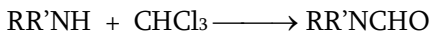


Ացետանիլիդների կամ **ֆորմանիլիդների** ալկիլումը հարթ
 ընթանում է բենզոլ – 50% NaOH – $\text{S}_\text{E}^\text{F}_\text{A}^\text{P}$ համակարգում՝
ալկիլ(կամ բենզիլ)հալոգենիդի կամ **դիալկիլսուլֆատի** ավելցուկ
 (25–200%) օգտագործելիս, սենյակային ջերմաստիճանում կամ
 60–80°C-ում:



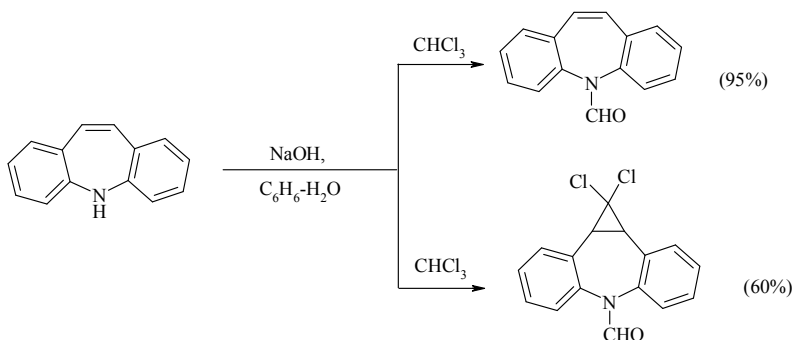
RX (եկը, %): Me_2SO_4 (84); Et_2SO_4 (90); $i\text{-PrBr}$ (82);
 $i\text{-BuI}$ (82); PhCH_2Cl (95):

Տեղակալված ֆորամիդների սինթեզի մի հետաքրքիր եղանակ հիմնված է քլորոֆորմով երկրորդային ամինների ալկիլման վրա (միաժամանակյա հիդրոլիզով) ՏԷԲԱԲ-ի և 50%-անոց NaOH-ի ներկայությամբ



R,R': Me, Ph; Et, Ph; -C₅H₁₀-; *hqn*-Pr, *hqn*-Pr; *hqn*-Bu, *hqn*-Bu:

ՄՖԿ-ի պայմաններում **ֆորմիլման ռեակցիայով** ստացվել են նաև **պոլիցիկլիկ N-ֆորմիլածանցյալներ**:

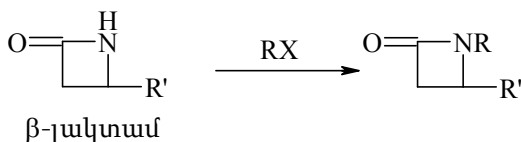


ՄՖԿ եղանակը լավ արդյունքներ է տվել նաև պրոպիոնաթթվի և բենզոյական թթվի մոնոտեղակալված ամիդներից **N,N-երկտեղակալված ամիդներ** ստանալու համար

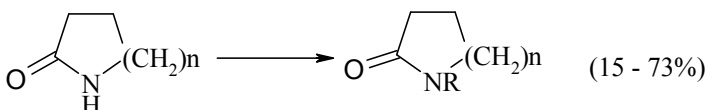


R,R',R'' (ելքը, %). Et, PhCH₂, Et (73); Et, PhCH₂, *is*-Bu (82); Et, PhCH₂, PhCH₂ (96); Ph, Et, Et (88); Ph, Et, *is*-Bu (85); Ph, Et, PhCH₂ (86):

Չտեղակալված β- և γ-լակտամները ՄՖԿ-ի պայմաններում կարող են ալկիլվել ըստ ազոտի, օր.՝ նկարագրվել է ալկիլումը պինդ – հեղուկ (KOH և ՏՀՖ կամ ացետոնիտրիլ) համակարգում ՏԲԱԲ-ի ներկայությամբ:

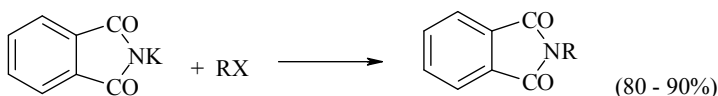


Ըստ *Մակոշայի*, ստանդարտ պայմաններում է ընթանում (ջուր – բենզոլ, NaOH, ՏԷԲԱՔ) **պիրուլիդոն-2-ի մեթիլումը 1-մեթիլպիրուլիդոն-2-ի** 53% ելքով, ինչպես նաև բարձրագույն լակտամների **ալկիլումը** կամ **բենզիլումը**:



$n = 1, 3, 5$; $R = \text{Alk}, \text{PhCH}_2$

Իրականացվել է **կալումի ֆտալիմիդի ալկիլում** պինդ – հեղուկ համակարգում:



$R = \text{Alk}, \text{PhCH}_2, \text{ցիկլո-C}_6\text{H}_{11}$

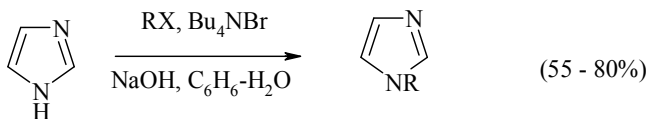
$X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OMs}, \text{OTs}$

Հայտնի են տարբեր **հետերոցիկլիկ համակարգերում N-ալկիլման (և N-ացիլման)** շատ օրինակներ: ՄՖԿ-ի պայմաններում ՏԷԲԱՔ-ի հավասարամուլային քանակների ներկայությամբ (այսինքն՝ իոնական զույգերի լուծահանման եղանակով) հաջողվել է ալկիլել նույնիսկ **ազիրիդինները***:

* Ազիրիդին

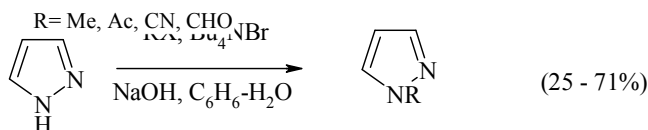
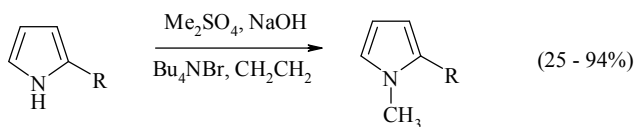


Մշակվել են **պիրազոլների** և **իմիդազոլների** *N*-ալկիլ- և *N*-բենզիլածանցյալների ստացման հարմար եղանակներ:



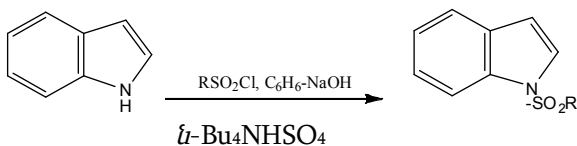
X = Cl, Br; R = Alk, PhCH₂

Առանց բարդությունների է ընթանում **2-տեղակալված պիրոլների** *N*-ալկիլումը.



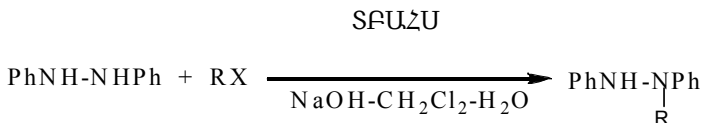
X = Cl, Br; R = Alk, PhCH₂

ՄՖԿ-ը կիրառելի է նաև **ինդոլի** *N*-սուլֆոնիլման համար.

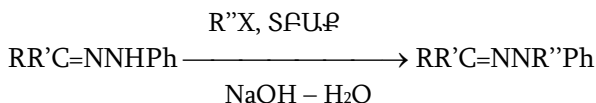


R (ելըն, %). Ph (96); 4-MeC₆H₄; 2,4,6-(*hqn*-Pr)₃C₆H₂ (85); Me (92).

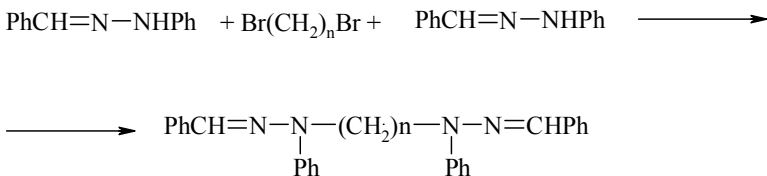
ՄՖԿ-ի պայմաններում հաջողությամբ ալկիլվում են նաև **հիդրազիններն ու հիդրազոնները**:



X=Br, I; R=ալկիլ, ալիլ, PhCH₂

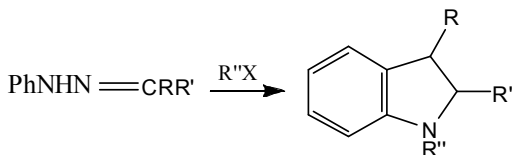


α,ω-Դիբրոմիդները ռեակցում են **2 մոլեկուլ ֆենիլհիդրազոնի հետ**.



n (ելքը, %): 1(70); 2(75):

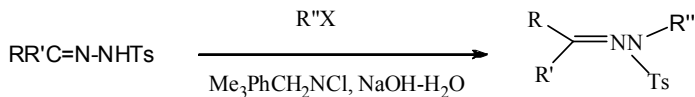
Հիդրազոնների N-ալկիլման ռեակցիայի վրա է հիմնված **1-ալկիլ-, 1-ալկիլ-2-արիլ-, 1,3-դիալկիլ- և 1,2,3-տրիալկիլինդոլների ստացման Է. Ֆիշերի** ռեակցիայի ձևափոխումը



R, R', R'' (ելքը, %). Me, Me, Bu (50); Ph, H, Bu (54);
H, H, Bu (9); H, Me, Bu (42):

Մշակվել է **տոզիլհիդրազոնների ալկիլման եղանակ**, որը հատկապես պիտանի է ցածր էլեկտրոֆիլությամբ կետոնների

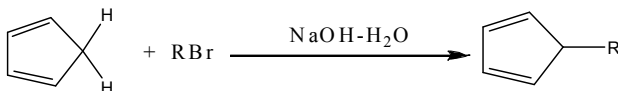
***N*-մեթիլ-*N*-տոզիլհիդրազոնների** ստացման համար, որոնք սովորական պայմաններում չեն ռեակցում *N*-մեթիլ-*N*-տոզիլհիդրազինի հետ



C-C կապերի առաջացում

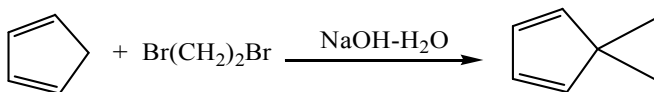
Ածխաջրածինների ալկիլում

Այս բնագավառը դեռևս բավականաչափ ուսումնասիրված չէ: **Ցիկլոպենտատադիենի ալկիլումն** ըստ մեթիլենային խմբի, ալկիլ-բրոմիդներով կամ բենզիլբրոմիդով բերում է համապատասխան ալկիլ- կամ բենզիլցիկլոպենտատիենների ստացմանը 32–70% ելքով:



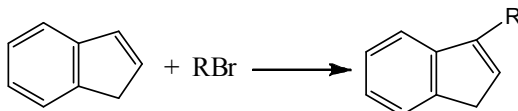
ՏԷԲԱՔ

1,2-Դիբրոմադանոլ ալկիլումը բերում է սպիրո[2,4]-հեպտատիեն-4,6-ի՝ 76% ելքով.



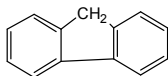
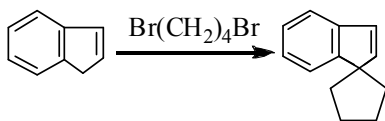
ՏԷԲԱՔ

Նույն պայմաններում **ինդենը** ալկիլվում է 3-րդ դիրքում.



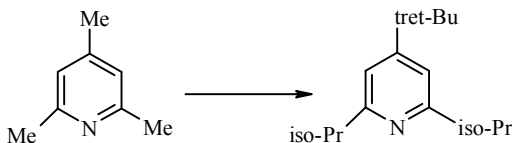
R (ելքը, %). Me (62), -Pr (68); -Bu (63); Me₂CHCH₂ (73);
(Et)₂N(CH₂)₃ (46); (CH₂)₃Br (45); (CH₂)₅Br (52):

Ինդենը 1,3-դիբրոմապրոպանով ակիլելիս ռեակցիան ընթանում է ըստ հալոգենի մեկ ատոմի, իսկ **1,4-դիբրոմբուրթան** օգտագործելիս՝ ըստ հալոգենի 2 ատոմների՝ առաջացնելով սպիրո[ինդեն-1,1'-ցիկլոպենտադիեն-2,4]։



Ֆլուորենը (*o,o*-դիֆենիլենմեթանը) ակիլվում է $\text{SEFUS} - \text{NaOH} - \text{ԴՄՍՕ} - \text{H}_2\text{O}$ համակարգում, առաջացնելով 9,9-դիակիլածանցյալներ 80-83%, իսկ 1,4-դիբրոմբուրթանի հետ ռեակցելիս ստանում են սպիրո[ֆլուորեն-9,1'-ցիկլոպենտան] 64% ելքով։

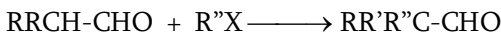
2- և 4-Մեթիլպիրիդինների, 2,6-դիմեթիլպիրիդինի, 2,4,6-տրիմեթիլպիրիդինի՝ միջֆազային ակիլումը մեթիլյոդիդի ավելցուկով $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{Cl}_2$ համակարգում, NaOH -ի ներկայությամբ և որպես կատալիզատոր տետրաբութիլամոնիումի հիդրօքսիդ օգտագործելիս ընթանում է ըստ մեթիլ խմբերի, ընդ որում՝ **2 և 6 դիբրբում գտնվող CH_3 -խմբերին միանում են երկուսական մեթիլ խմբեր**, իսկ 4 դիբրբում՝ երեք CH_3 -խմբեր։ Արդյունքում համապատասխանաբար առաջանում են 2-*իզո*-պրոպիլպիրիդին (ելքը 36%), 4-*երր*-բութիլպիրիդին (37%), 2,6-դիիզոպրոպիլպիրիդին (40%) և 4-*երր*-բութիլ-2,6-դի*իզո*պրոպիլպիրիդին (20%)։ 3-րդ դիբրի մեթիլ խումբն այս պայմաններում չի մեթիլվում։ Մեթիլ խմբից էթիլ խումբ չի առաջանում։



2,4,6-տրիմեթիլպիրիդին
(γ -կուլիդին)

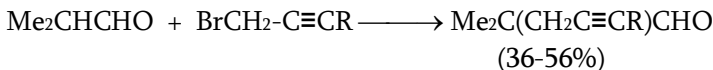
Ալդեհիդների ալկիլում

Նկարագրվել է ալդեհիդների α -դիրքի ալկիլումը **իզո-կա-րազալդեհիդի, 2-էթիլհեքսանալի** $C_6H_6 - H_2O - NaOH$ համակարգում բենզիլհեքսադեցիլդիմեթիլամոնիումի քլորիդ կամ տետրաբութիլամոնիումի յոդիդ օգտագործելիս: Կախված ալկիլող ազենտի ակտիվությունից ռեակցիոն խառնուրդի ջերմաստիճանը պահում են **սենյակայինից մինչև $70^\circ C$** ջերմաստիճանում: Ռեակցիան բավարար է ընթանում **առաջնային ակտիվ** հալոգենիդներ օգտագործելիս, երկրորդային հալոգենիդների հետ առաջանում են ենոլացման և ենոլալդեհիդների ալկիլման արգասիքներ.



$R, R', R''X$ [ելքը(%), ջերմաստիճանը($^\circ C$)]. Me, Me, MeI [15(42)]; Me, Me, $C_6H_5CH_2Cl$ [34(20); 75(70)]; Me, Me, պրոպեն-2-իլքլորիդ [30(20); 56(60)]; Et, *i*-Bu, $PhCH_2Cl$ [55(65)] և այլն:

Ցույց է տրվել, որ SF_5U_3 -ի ($Bu_4N^+I^-$) ներկայությամբ **իզո-կա-րազալդեհիդ**ն ալկիլվում է պրոպարգիլբրոմիդներով դիքլորմեթանում սենյակային ջերմաստիճանում:



SF_5U_3 -ի դեպքում ստացվում են ոչ բավարար արդյունքներ:

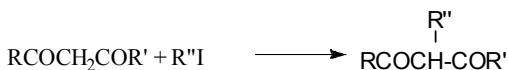
Ալդեհիդների ալկիլման եղանակ

- **2,2-Դիմեթիլ-3-ֆենիլպրոպանալի սինթեզը:** 140g NaOH, 140g H_2O և 200մլ բենզոլի խառնուրդին ավելացնում են 14,7g SF_5U_3 , տաքացնում են մինչև $70^\circ C$ և շատ արագ խառնման պայմաններում 5ժ ընթացքում ավելացնում են 288g իզոկարազալդեհիդի և 380g (3մոլ) բենզիլքլորիդի խառնուրդը, խառնում են ևս 2 ժ նույն ջերմաստիճանում, օրգանական շերտը բաժանում են, լվանում ջրով, չո-

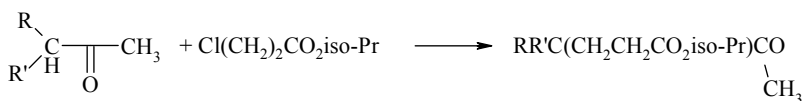
բացնում MgSO_4 -ով և թորում: Ելքը 364գ (75%), $t_{\text{եր.}} = 95^\circ\text{C}$ (7,2 մմ ս.ս.):

Կետոնների ալկիլում

Հարկ է նշել, որ պարզագույն ալիֆատիկ կետոնների ալկիլումը դեռևս չունի լայն կիրառություն, հավանաբար այն պատճառով, որ նրանց հետ ռեակցիան, որպես կանոն, ընթանում է բարդ և հազվադեպ է բերում բավարար արդյունքների: Այսպես, օրինակ, NaOH և SF_6 պարունակող ջրային համակարգում **ացետոնը պրենիլթրորիդով** ալկիլելիս ստացվում է **մեթիլհեպտենոն** 52% ելքով: Այդ ելքը զգալիորեն ցածր է, քան հայտնի եղանակով *մեթիլհեպտենոնի* սինթեզի ժամանակ (**վինիլդիմեթիլկարբիմոլի ացետո-ացետատի պիրոլիզ**): Յույց է տրվել, որ մի շարք **դիալկիլդիկետոնների ալկիլումն ալկիլթոդիդներով** տետրահիդրոֆուրան – ջուր համակարգում տետրաէթիլամոնիում ֆտորիդի ներկայությամբ բերում է ալկիլված դիկետոնների բարձր ելքերով (91-95%).



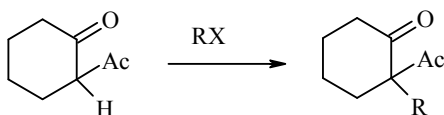
Բավարար ելքերով (62-72%) է ընթանում նաև **պարզ կետոնների ալկիլումը** 3-քլորպրոպանաթթվի իզոպրոպիլ էսթերով.



Ցիկլանոնների (ցիկլոհեքսանոնի, 1-, 3- և 4-մեթիլցիկլոհեքսանոնների և ցիկլոպենտանոնի) ալկիլումը սովորական պայմաններում (SF_6 , 50%-անոց NaOH , $50\text{--}60^\circ\text{C}$) համեմատած պինդ KOH -ի օգտագործմամբ ալկիլման հետ գործնականորեն չունի առավելություն, իսկ ցիկլոհեքսանոնի և ցիկլոպենտանոնի համար ավելի լավ արդյունքներ ստանում են պինդ KOH օգտագործելիս:

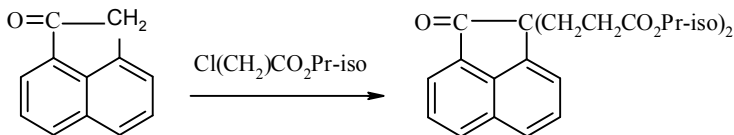
Լավ արդյունքներ են ստացվում **ակտիվացված կետոնները** (օր.՝ **β -դիկետոններ**) ՄՖԿ-ի պայմաններում **ալկիլելիս**: Հարկ է նշել նաև *N*-բենզիլ-*N*-մեթիլ**էֆեդրինիումի*** բրոմիդի ներկայությամբ 2-ացետիլ ցիկլոհեքսանոնն ալկիլելիս բարձր ելքերով ստացվում են օպտիկապես ակտիվ ալկիլման արգասիքներ:

Այս ալկիլման ռեակցիաները կատարում են **CH_2Cl_2 -ում** և **CHCl_3 -ում**, իսկ երբ նշված լուծիչները փոխում են **հեքսանով**, ապա բարձր ելքերով ստացվում են օպտիկական ակտիվություն չունեցող արգասիքներ:

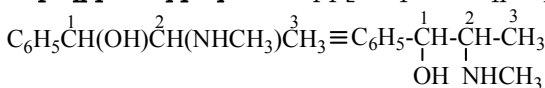


ՄՖԿ-ի եղանակը լայն կիրառություն ունի **ճարպասարմատիկ կետոններն ալկիլելիս**: Այս դասի կետոնների (ացետոֆենոն, 2-մեթիլացետոֆենոն և 2-մեթօքսիացետոֆենոն) ալկիլման համեմատումը պինդ KOH -ի և *Մակոշայի* ռեագենտի (50%-անոց NaOH – SEFUE) ներկայությամբ բացահայտել է վերջինիս առավելությունը:

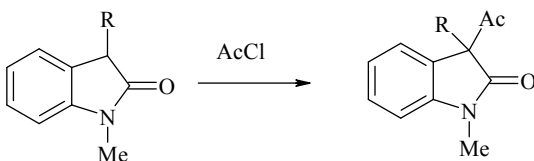
H_2SO_4 – ջուր (NaOH , կատալիզատոր SEFUE) համակարգում **ացենաֆտենոն** ալկիլվում է 3-քլորպրոպանաթթվի *իզո*-պրոպիլ էսթերով:



* **էֆեդրին** - *էրիտրո*-2-մեթիլ-ամփնո-1-պրոպանոլ



Նույն պայմաններում ջրային միջավայրում ընթանում է *N*-տեղակալված օքսիմոլների ակիլումը.

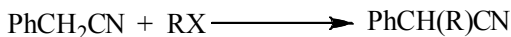


R, ArCl (ելքը, %). H, 4-ClC₆H₄NO₂ (86); H, 1,4-Cl₂C₆H₃NO₂ (70); H, 1-Cl-3-MeOC₆H₃NO₂-4 (89); Me, 4-ClC₆H₄NO₂ (75); Me, 1-Cl-2,4-(O₂N)₂C₆H₃ (72); Me, 1,4-Cl₂C₆H₃NO₂-2 (80); 1,3-Cl₂C₆H₃NO₂-4 (89); Me, 1-Cl-3-MeOC₆H₃NO₂-4 (75).

Այս դեպքում որպես կատալիզատոր օգտագործել են նաև SF₆Աբ:

Նիտրիլների ակիլում

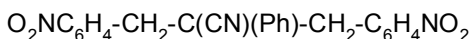
Չակտիվացված նիտրիլները, ինչպես և պետք էր սպասել, չեն ակիլվում ՄՖԿ-ի պայմաններում: Եթե **ակտիվացումը կատարվում է α-դիրքում ֆենիլ կամ նաֆտիլ տեղակալիչներ, PhS, PhSe, EtNCOS, Me₂NC(S)S և այլ էլեկտրոնակցեպտոր խմբավորումներ ներմուծելով**, ապա հնարավոր է դառնում նիտրիլների α-դիրքում ակիլումը տարբեր ակիլող միջոցներով ՄՖԿ-ի պայմաններում: Այսպես, սովորական պայմաններում 50%-անոց NaOH-ի ազդեցությամբ և SեԲԱԲ-ի ներկայությամբ ընթանում է **ֆենիլացետոնիտրիլի** ակիլումն ակիլիչալոգենիդներով, **բացառությամբ ակիլյոդիդների**, քանի որ տիպիկ երկֆազ կատալիտիկ համակարգում Q⁺I⁻ գերակշռում է $Q^+C^- \leq$ -ի վրա օրգանական ֆազում:



RX (ելքը, %): MeBr (89); EtBr (88); *is*-PrBr (78); *hqn*-PrBr (60); *is*-BuBr (74); *hqn*-BuBr (47); *ter**qn*-BuBr (63); *hqn*-C₅H₁₁Br (72); *is*-C₆H₁₃Br (85); *is*-C₇H₁₅Br (63):

Սահուն է ընթանում **ֆենիլացետոնիտրիլի** ալկիլումն **ալիլ-հալոգենիդներով** (2-քլորպենտեն-3,3-բրոմցիկլոհեքսեն), **արալկիլհալոգենիդներով** (բենզիլհալոգենիդներ, 1-ֆենիլ-1-քլորէթան, դիֆենիլմեթիլքլորիդ), ինչպես նաև ֆունկցիոնալ տեղակալված հալոգենիդներով: Հետաքրքիր է, որ երկֆազ համակարգում **ֆենիլացետոնիտրիլը** ալկիլվում է բենզիլքլորիդներով, որոնք ալտիվացված են նիտրո-խմբերով (*o*-, *u*- և *y*-նիտրոբենզիլքլորիդներ) կամ հետերոարիլքլորիդներով (5-նիտրո-2-քլոր, 3-նիտրո-4-քլոր, 3-նիտրո-2-քլորպիրիդիններ):

Ֆենիլացետոնիտրիլի և այլ ալտիվացված նիտրիլների ալկիլումը կիրառվում է բազմաթիվ սինթեզներ իրականացնելու համար: Այսպես, ֆենիլացետոնիտրիլի ալկիլումը բերում է դիալկիլված արգասիքների (նույնիսկ ֆենիլացետոնիտրիլի զգալի ավելցուկի դեպքում) – 1,3-բիս(նիտրոֆենիլ)-2-ֆենիլ-2-ցիանոպրոպանների.

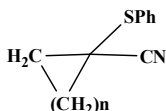


Ֆենիլացետոնիտրիլի ալկիլումը նիտրոքլորպիրիդիններով բենզոլ – ջուր համակարգում ՏԲԱԲ-ի (կամ ՏԲԱՔ-ի) ներկայությամբ NaOH-ի հետ 50–55°C ջերմաստիճանում բերում է համապատասխան **ֆենիլցիանումեթիլնիտրոպիրիդինների** բարձր ելքերով:

Թիոզվիկոլների սինթեզի համար նույնպես առաջարկվել է ՄՖԿ-ի եղանակը : Սինթեզի առաջին փուլը ֆենիլթիոացետոնիտրիլի ալկիլումն է:

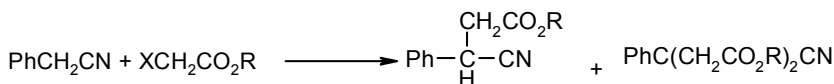
- **Բենզիլ-S-ֆենիլթիոզվիկոնիտրիլի սինթեզը:** 7,5գ S-ֆենիլթիոզվիկոնիտրիլ, 14,4գ բենզիլքլորիդը, 20մլ 50%-անոց NaOH և 0,3գ ՏԵԲԱՔ-ի ջերմանջատիչ (էկզոթերմիկ) ռեակցիայի ավարտից հետո խառնում են 2 ժ ազոտի մթնոլորտում, նոսրացնում են ջրով, վերջանյութը անջատում են և բյուրեղացնում են մեթանոլից: Ստանում են 13,5գ (ելքը 82%); *th.* 152°C:

Նմանօրինակ ձևով ստանում են և այլ *S*-ֆենիլ-*R*-թիոգլիկոնիտրիլները: Հալոգենիդի ավելցուկի դեպքում առաջանում են երկակիկված արգասիքներ, նույնպես բարձր ելքերով: α,ω -Դի-հալոգեն ածանցյալներ կիրառելիս ստացվում են է ֆենիլթիո-ցիանոցիկլոալկաններ



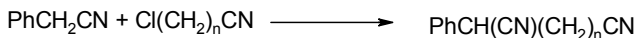
n (ելքը, %). 1(47); 3(69); 4(50):

Ֆենիլացետոնիտրիլի ալկիլումը **հալոգենքացախաթթվի էսթերներով** NaOH-ի ջրային լուծույթում SԷԲԱՔ-ի ներկայությամբ թույլ է տալիս ստանալ բարձր ելքերով 2-ֆենիլ-2-ցիանո-պրոպիոնաթթվի էսթերներ



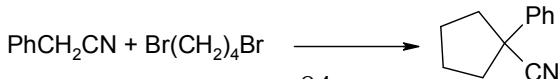
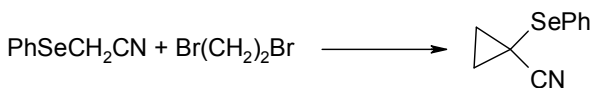
(76 - 93%)

Ռեակցիան ընթանում է 20–25 °C-ում և որպես կողմնակի արգասիքներ առաջանում են դիալկիլված ածանցյալներ: Նման ձևով ստանում են 3-ֆենիլ-3-ցիանոգլուտարաթթվի դինիտրիլները, ինչպես նաև ֆենիլցիանոտեղակալված բարձրագույն թթուների դինիտրիլները:

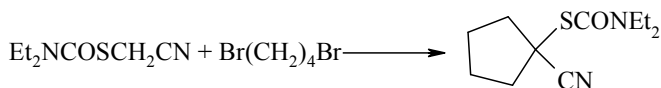


(41 - 45%)

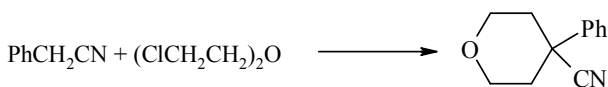
Ֆենիլացետոնիտրիլից և 1,2-դիբրոմէթանից ստացվել է ֆենիլցիկլոպրոպան, իսկ ֆենիլսելենոացետոնիտրիլից և 1,2-դիբրոմէթանից՝ 1-ֆենիլսելենո-1-ցիանոցիկլոպրոպան 80% ելքով; ֆենիլացետոնիտրիլից և 1,4-դիբրոմբութանից՝ 1-ֆենիլ-1-ցիանոցիկլոպենտան 88% ելքով:



Նման եղանակով ստացվել է նաև ցիկլոպենտանի հետևյալ ածանցյալը.

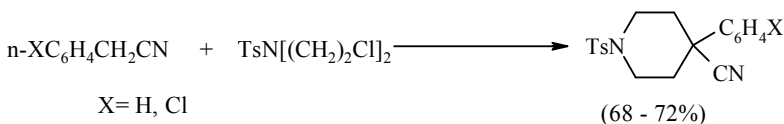


Ֆենիլացետոնիտրիլի ալկիլման համար β, β' -դիքլորդիէթիլ-էթերի կիրառումը (50%-անոց NaOH – ՏԷԲԱՔ – H_2O համակարգ) թույլ է տվել փակել տետրահիդրոպիրանային ցիկլը:

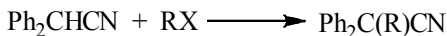


(69%)

Ցիկլի փակում հնարավոր է իրականացնել տեղակալված ֆենիլացետոնիտրիլների հետ ռեակցիայի մեջ ներմուծելով բիս(β -քլորէթիլ)տոզիլամինը:



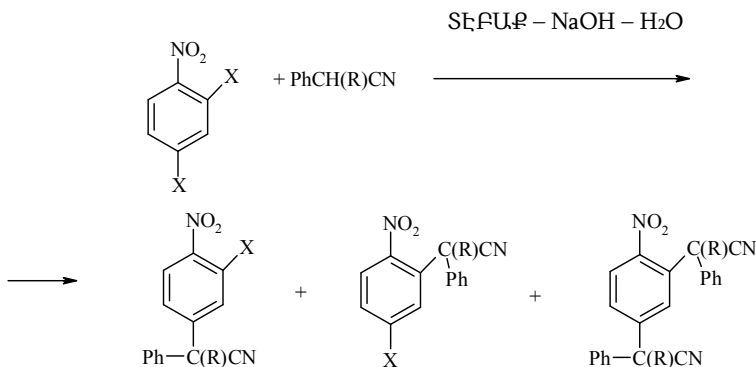
Երկտեղակալված ֆենիլացետոնիտրիլները շատ հեշտ են ալկիլվում: Կարելի է մոլեկուլ ներմուծել ոչ միայն ալկիլ, ալիլ կամ բենզիլ ռադիկալներ, այլ նաև արիլ և հետերոարիլ ռադիկալներ:



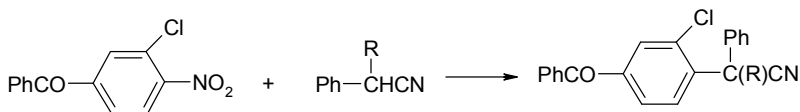
RX (ելքը, %). MeBr(94); EtBr(92); *i*-BuBr(94); *i*-C₅H₁₁Br(94);
i-C₆H₁₃Br(92); CH₂=CHCH₂Br(95); PhCH₂Cl(98); PhCHClMe(96);
 Ph₂CHCl(96); Et₂NCH₂CH₂Cl(85):

Ֆենիլացետոնիտրիլը (նույնիսկ ակտիվացված) չի ռեակցում հալոգեն բենզոլների հետ դիֆենիլացետոնիտրիլը և ալկիլ-ֆենիլացետոնիտրիլները ալկիլվում են նիտրոքլորբենզոլներով,

2-քլորիսինտրիններով, 1-քլորիզոսինտրիններով, ինչպես նաև 9-քլորակրիդինով: Որպեսզի **ռեակցիան ընթանա նիտրո-խումբը պետք է գտնվի բենզոլային օղակում քլորի նկատմամբ *օրթո*- և *պարա*- դիրքերում**: Բենզոլային օղակում նիտրո-խմբի նկատմամբ *օրթո*- և *պարա*- դիրքերում քլորի երկու ատոմների առկայության դեպքում ընթանում է **ռեակցիա *պարա*-դիրքում**, սակայն որոշ դեպքերում նկատվում է նաև ըստ ***օրթո*-դիրքի** **ռեակցիայի** արգասիքների, ինչպես նաև դիալկիլման արգասիքների առաջացումը:



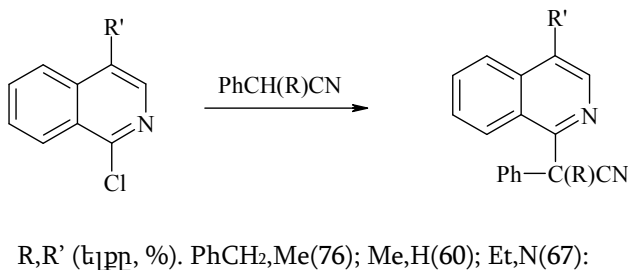
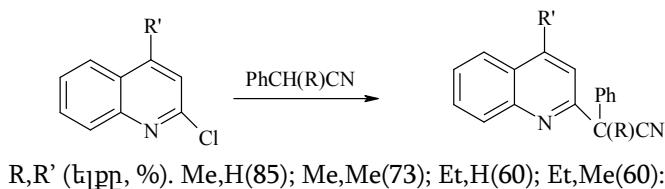
Որոշ դեպքերում դիտվում է **ոչ թե քլորի, այլ նիտրոխմբի** նուկլեոֆիլ տեղակալում: Այսպես, **4-նիտրո-3-քլորբենզոֆենոն**ն ալկիլում է ալկիլֆենիլացետոնիտրիլները և դիֆենիլացետոնիտրիլը ($\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}-\text{St.F.U.F}$)՝ առաջացնելով ալկիլֆենիլ (կամ դիֆենիլ)-4-բենզոլիլ-2-քլորֆենիլացետոնիտրիլներ.



R (ելքը, %). Me(71); Et(61); Ph(78):

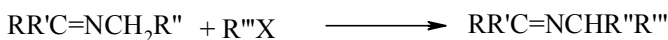
Ալկիլֆենիլ- և դիֆենիլացետոնիտրիլների ալկիլումը 2-քլորիսինտրիններով կամ 1- քլորիզոսինտրիններով 50%-անոց

NaOH-ով ԴՄՍՕ – H₂O համակարգում SF₅Ա-ի կամ SF₅Ք-ի ներկայությամբ ընթանում է հարթ և լավ ելքերով.



Ամինների ալկիլում

Ալկիլումն ամինոխմբի α -դիրքում կարելի է իրականացնել նախապես ամինները վերափոխելով **Շիֆի հիմքերի**, որոնք այնուհետև հեշտ ալկիլվում են ՄՖԿ-ի պայմաններում:



Այս եղանակն ընկած է α -ամինոթթւոնների սինթեզի հիմքում: Բենզոֆենոնի և ամինտացետոնիտրիլի փոխազդեցությունից ստացված **Շիֆի հիմքը** ($R=R'=Ph$, $R''=CN$) ալկիլում են և այնուհետև ենթարկում թթվային հիդրոլիզի: Ալկիլված **Շիֆի հիմքերը** ստացվել են հետևյալ ելքերով. 85% ($R'''=Me$), 90% (Et), 79% (*hqn*-Pr), 76% (*hqn*-C₅H₁₁), 82% [MeCH₂CH(Me)], 75% (PhCH₂):

Այս դեպքում իոնական զույգերի եղանակն օգտագործելիս վերջանյութի ելքը համեմատաբար ցածր է (ընդամենը 77%):

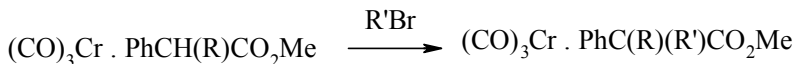
Շիֆի հիմքերի ալկիլումն օգտագործվել է նաև **ճյուղավորված ամիններ** սինթեզելու համար: Այդ նպատակով ստանում են **Շիֆի հիմքը** բենզալդեհիդի և բենզիլամինի փոխազդեցությունից,

այնուհետև ակիլում են ակիլիալոգենիդով պինդ – հեղուկ ($\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3$ – ագետոնիտրիլ) համակարգում և ստացված ակիլված Շիֆի հիմքը ենթարկում են թթվային հիդրոլիզի: Ամինների ելքերը կազմում են 52–80%:

Արիլքացախաթթուների էսթերների ակիլում

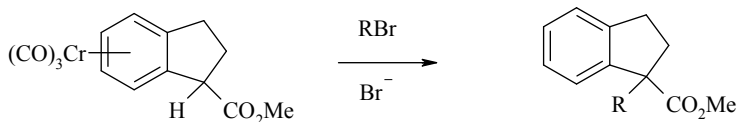
Թթուների էսթերները, որոնք ակտիվացված չեն էլեկտրոնոակցեպտոր տեղակալիչներով, չեն ակիլվում ՄՖԿ-ի պայմաններում: Արիլքացախաթթուների ակիլումը սովորաբար իրականացվում է հեղուկ ամոնիակում նատրիումի ամիդի կամ լիթիումի *N-hqn*-պրոպիլ-*N*-ցիկլոհեքսիլամիդի ներկայությամբ (վերջին դեպքում որպես լուծիչ օգտագործվում է S_2S) և, որպես կանոն, վատ արդյունքներ է տալիս ՄՖԿ-ի պայմաններում: Սակայն $\text{ArCH(R)CO}_2\text{R}'$ տիպի արիլքացախաթթվական էսթերների կոմպլեքսագոյացումը քրոմի տրիկարբոնիլի հետ էսթերների թթվայնությունը այնքան է բարձրացնում, որ հնարավոր է դարձնում նույնիսկ նրանց մեթիլէսթերների ակիլումը, որոնք ՄՖԿ-ի պայմաններում հիդրոլիզվում են: Այսպես, ակիլֆենիլքացախաթթվի մեթիլէսթերի տրիկարբոնիլքրոմի հետ կոմպլեքսի ակիլումը հեքսադեցիլտրիմեթիլամոնիումի բրոմիդի ներկայությամբ (40% կատալիզատոր սուրբստրատի զանգվածից) հեշտ է ընթանում 50%-անոց NaOH – բենզոլ համակարգում սենյակային ջերմաստիճանում:

Արիլքացախաթթուների մեթիլէսթերների ռեակցիայի ընդհանուր սխեման է.

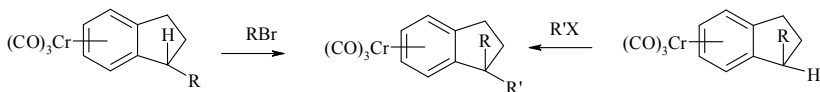


R (եկը, %). Me, Me(70); PhCH₂, PhCH₂(100); CH₂=CHCH₂, CH₂=CH-CH₂(100); HC≡CCH₂, HC≡CCH₂(100):

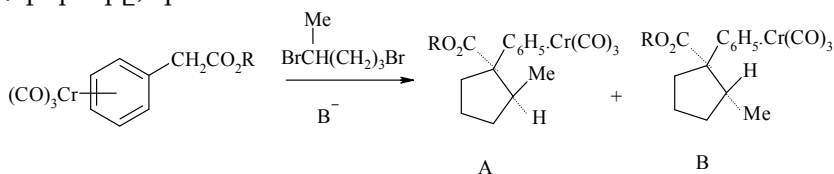
Տրիկարբոնիլքրոմի հետ առաջացող կոմպլեքսների քիմիական կամ ֆոտոքիմիական օքսիդացմամբ կարելի է քանակապես անջատել լիզանդները: Նմանապես հեշտ է ընթանում 1-մեթօքսի-կարբոնիլ-1-R-ինդանի ակիլումը:



Հարկ է նշել, որ ցիկլիկ էսթերների կոմպլեքսների ալկիլումը բերում է բացառապես **էկզո-իզոմերների** $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ խմբի նկատմամբ]:



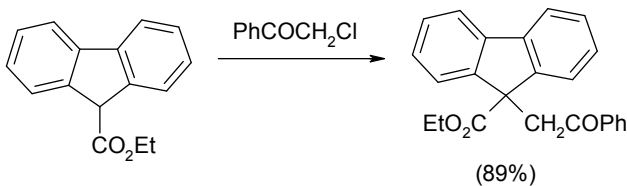
Զգալի չափով ստերեոսպեցիֆիկ են ալկիլվում նաև գծային էսթերները, օր.՝



(ընդհանուր ելքը 45%, $\text{A}:\text{B}=72:28$) $\text{R}=\text{էրր-}\text{Bu}$

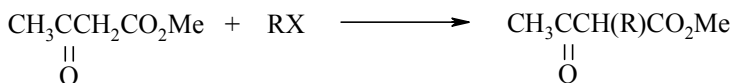
Դա խոսում է ՄՖԿ-ի պայմաններում և երկբևեռային լուծիչներում ընթացող երկմուլեկուլային նուկլեոֆիլ տեղակալման ($\text{S}_\text{N}2$) ռեակցիաների նմանության մասին: Երկու դեպքերում էլ առաջանում են խիտ իոնական զույգեր կարբանիոնի և հակա-իոնների միջև:

Նկարագրվել է 9-էթօքսիկարբոնիլֆլուորենի ալկիլումը ֆենացիլքլորիդով պինդ – հեղուկ ($\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{MeCN}$) համակարգում 18-կրաուն-6-ի ներկայությամբ:



Ացիլքացախաթթուների էսթերների ալկիլում

Բազմաթիվ հետազոտություններ են կատարվել **ացետոքացախաթթվի էսթերների ալկիլման բնագավառում**: Նրանցից առաջինն իրականացվել է 1954 թ-ին, երբ նկատվել է, որ **ացետոքացախաթթվի էթիլէսթերի ալկիլումը 1,3-դիքլորբութեն-2-ով** արագանում է ամինների ներկայությամբ (փաստորեն կատալիզատոր էր հանդիսանում չորրորդային աղը, որն առաջանում է ամինների քլորիդի ալկիլող ազենտի հետ ռեակցելիս): Մոնոալկիլ ածանցյալի ելքն օպտիմալ պայմաններում կազմել է 57%: Հետագայում մանրամասն ուսումնասիրվել է **ացետոքացախաթթվի մեթիլէսթերի ալկիլումը** և ցույց է տրվել, որ բենզոլ – ջուր – NaOH համակարգում ալիկվատ 336-ի ներկայությամբ այդ էսթերի ալկիլումն **ակտիվ ալկիլհալոգենիդներով** (օր.՝ **բենզիլքլորիդ, ալիլքլորիդ, ալիլբրոմիդ, պրենիլքլորիդ, հերանիլբրոմիդ**) ընթանում է բավարար ելքերով:



RX (ելքը, %). $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ (30); $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ (85);

$\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (30); PhCH_2Cl (85);

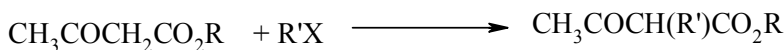
$\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CHCH}_2\text{Br}$ (85):

Հազեցած չակտիվացված ալկիլհալոգենիդների համար օգտագործում են **իոնական զույգերի լուծահանման եղանակը**:

Ացիլքացախաթթուների էսթերների, հատկապես **ացետոքացախաթթվի էսթերների**, ալկիլումը **հեղուկ – հեղուկ համակարգում** սահմանափակվում է նրանով, որ **C-ալկիլմանը** զուգահեռ հնարավոր է և որոշ դեպքերում ընթանում է **O-ալկիլում**: Բացի դրանից, մի շարք դեպքերում C-ալկիլման ռեակցիայի արագությունը փոքր է էսթերի հիդրոլիզի արագությունից և ռեակցիայի արդյունքում առաջանում է **ացետոքացախաթթու**, որն այնուհետև քայքայվում է: Ի վերջո, էթե նույնիսկ տեղի է ունենում ալկիլում, ապա ջրային միջավայրում NaOH-ի ներկայությամբ հնարավոր է ալկիլված արգասիքի ձեղքում մինչև **կետոն**: Դա նկատվել է, օրինակ, էթիլացետոացետատի ալկիլման

Ժամանակ **գերանիլբրոմիդով** կամ **գերանիլքլորիդով** բենզոլ – 50%-անոց NaOH – S₂F₆ համակարգում, երբ գերանիլացետոքացախաթթվի էսթերի հետ միասին (ելքը 25–30%) առաջանում է **գերանիլացետոն** (30–40% էլքով): Ացետոքացախաթթվական էսթերների հիդրոլիզը կանխելու համար առաջարկվել է օգտագործել ավելի դժվար հիդրոլիզվող էսթերներ՝ **երր-բութիլ, իզո-պրոպիլ** կամ **մեթիլ**:

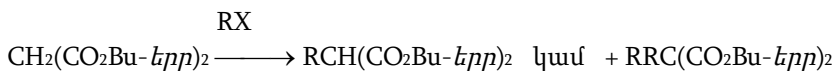
Ացետոքացախաթթվական էսթերների ալկիլման խնդիրն առանց բարդությունների լուծվում է **պինոլ – հեղուկ** համակարգ օգտագործելիս: Ցույց է տրվել, որ NaOH – բենզոլ համակարգում բենզիլհեքսադեցիլդիմեթիլամոնիումի քլորիդի (C₂H₅SO₄) ներկայությամբ 50–60°C ջերմաստիճանում **ացետոքացախաթթվի մեթիլ- և էթիլէսթերները հեշտ ալկիլվում են ինչպես ակտիվացված (բենզիլհալոգենիդներ), այնպես էլ չակտիվացված (մեթիլ-յոդիդ, N,N-դիմեթիլամինոէթիլքլորիդ) ալկիլհալոգենիդներով**, առաջացնելով բավարար ելքերով մոնոալկիլաձանցյալներ.



R, R'X (ելքը, %). Me, MeI (42); Me, PhCH₂Cl (71); Et, PhCH₂Cl (72); Me, PhCH₂Br (80); Me, 4-BuC₆H₄CH₂Br (62); Me, Me₂N(CH₂)₂Cl (25); Et, Me₂N(CH₂)₂Cl (45):

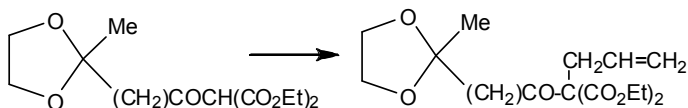
Մալոնաթթվի աձանցյալների ալկիլում

Հեղուկ – հեղուկ համակարգ կիրառելիս մալոնաթթվի էսթերների ալկիլման ռեակցիայի համար առկա են նույն սահմանափակումները, ինչը և ացետոքացախաթթվի էսթերի համար: Էսթերային խմբի հիդրոլիզը հնարավորինս կանխելու համար խորհուրդ է տրվում ռեակցիան իրականացնել **մալոնաթթվի երր-բութիլ էսթերի հետ**, իսկ քիչ ակտիվ ալկիլացնող ազենտներ օգտագործելիս, օրինակ, *ն*-բութիլ բրոմիդ, ռեակցիոն խառնուրդին խորհուրդ է տրվում ավելացնել ԴՄՄՕ: Ալկիլող ազենտի ավելցուկ օգտագործելիս առաջանում են **դիալկիլաձանցյալները**.



Այս դեպքում **պինոլ – հեղուկ** համակարգը կիրառելիս հնարավոր է խուսափել այս բոլոր դժվարություններից: Այսպես, էթիլմալոնատի և **Ն-բութիլբրոմիդի** հավասարամոլային խառնուրդը տաքացնելիս (110°C, 1 ժամ) հավասարամոլ քանակի պոտաշի և SFUՔ-ի ներկայությամբ առաջանում է **Ն-բութիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերը 93% ելքով**: Ալիլբրոմիդի և էթիլմալոնատի խառնուրդի (1:1) տաքացումը՝ K₂CO₃-ի և դիցիկլոհեքսանո-18-կրաուն-6-ի հետ 90°C-ում 1 ժամում բերում է **ալիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերի 94% ելքով**:

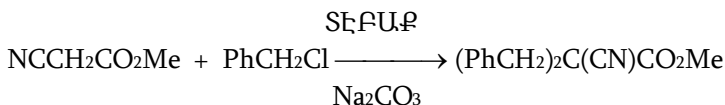
Մալոնաթթվի էսթերի ակտիվումը 1,2-դիբրոմէթանով իոնական զույգերի լուծահանման եղանակով (50%-անոց NaOH-SFUՔ) բերում է **1,1-ցիկլոպրոպան դիկարբոնաթթվին 75% ելքով**: Նկարագրվել է ացիլտեղակալված էթիլմալոնատի ակտիվումը ալիլոդիդով տետրաբութիլամոնիումի հիդրօքսիդի (Bu₄NOH) ներկայությամբ առանց լուծիչի:



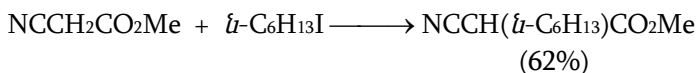
Բավարար արդյունքներ է տալիս նաև իոնական զույգերի լուծահանման եղանակը:

Ցիանքացախաթթվի ածանցյալների ակտիվում

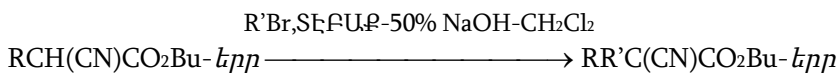
Ալկիլման ռեակցիաներում շատ ակտիվ է **ցիանքացախաթթվի էթիլ էսթերը**: Ակտիվ հալոգենիդները (ալիլբրոմիդ, բենզիլբրոմիդ) փոխազդում են ցիանքացախաթթվի էթիլ էսթերի հետ **շատ հեշտ**, առաջացնելով **դիալկիլածանցյալներ**, օր.՝ ցիանքացախաթթվի մեթիլ էսթերը պինոլ – հեղուկ համակարգում ակտիվում է բենզիլբրոմիդով առանց լուծիչի, առաջացնելով **դիբենզիլցիանքացախաթթվի մեթիլէսթեր 87% ելքով**.



Քլորոֆորմ – ջուր (NaOH , SF_6 , ZU) համակարգում հաջողվել է ***ն-հեքսիլյոդիդ***ով ակտիվել **ցիանքացախաթթվի մեթիլ էսթերը** ստանալով մոնոակտիվ ածանցյալ:



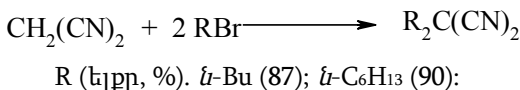
Կարելի է իրականացնել նաև **ակտիվեղակալված ցիանքացախաթթվի էսթերների ակտիվումը**, օր.



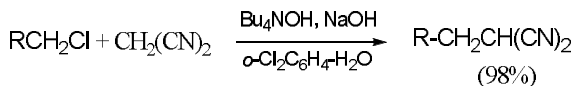
R, R' (եյքը, %). Me , $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (67); $\text{MeSCH}_2\text{CH}_2$, $\text{MeSCH}_2\text{CH}_2$ (87, էթիլ էսթեր):

U_3F_8 -ի պայմաններում *ն-բութիլբրոմիդը* և *իզո-պրոպիլբրոմիդը* **չեն փոխազդում** այդ սուբստրատների հետ:

Նկարագրվել է **մալոնաթթվի դինիտրիլի ակտիվումը ակտիվ բրոմիդներով** ակտիվատ 336-ի ներկայությամբ ջուր- NaOH համակարգում

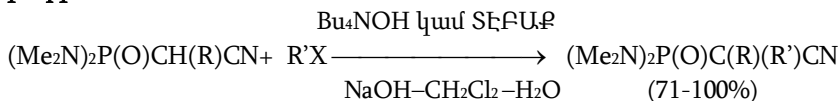


Լավ արդյունքներ են ստացվել այդ դինիտրիլը **պոլիմերակապված ակտիվալոգենիդներով ակտիվելիս**, օր. (R -պոլիմեր).



Այսպիսով, **սուբստրատի ակտիվացումը** կարող է իրականացվել ոչ միայն երկու կարբոնիլային, կարբոնիլային և ցիանո-խմբերի կամ երկու ցիանոխմբերի համակցությամբ, այլ նաև

ցիանո-խմբի համակցությամբ β -դիրքում գտնվող ֆոսֆամիդային խմբի հետ.

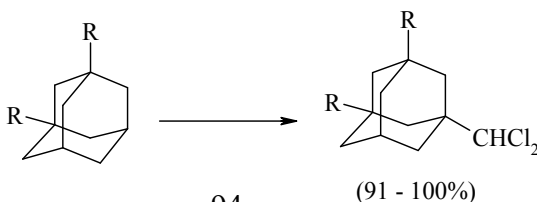


$X=Cl, Br, I; R=H, Me; R'=Alk, \text{ալիլ}, PhCH_2:$

2. Միացումը պարզ և բազմակի կապերին

Միացում պարզ կապերի հաշվին, ներդրման ոեակցիաներ

Նկարագրվել են դիքլորկարբենի ներդրման մի շարք ոեակցիաներ (դիքլորկարբենը ծնված է ՄՖԿ-ի պայմաններում հեղուկ-հեղուկ համակարգում S_EFUP -ի ներկայությամբ): Այսպես, դիքլորկարբենը ներդրվում է **մեթիլցիկլոհեքսանի** և **մեթօքսիցիկլոհեքսանի մեջ**՝ առաջացնելով համապատասխանաբար **1-մեթիլ-1-դիքլորմեթիլցիկլոհեքսան** (ելքը 4%) և **1-մեթօքսի-1-դիքլորմեթիլցիկլոհեքսան** (13%); **ցիս-** և **տրանս-դեկալինների մեջ**՝ առաջացնելով **ցիս-** և **տրանս-9-դիքլորմեթիլդեկալիններ** (29 և 4%, համապատասխանաբար); **էթիլբենզոլի** մեջ՝ բերելով 2-ֆենիլ-1,1-դիքլորպրոպանի: Դիքլորկարբենը փոխազդում է նաև **կումոլի հետ**՝ առաջացնելով 2-մեթիլ-2-ֆենիլ-1,1-դիքլորպրոպան (18-22%) և **տետրալինի** հետ, առաջացնելով 1-դիքլորմեթիլտետրալին (21%): Գերազանց արդյունքներ են ստացվել դիքլորկարբենն **ադամանտանի, 1-մեթիլ- և 1,3-դիմեթիլադամանտանների C-H կապերի մեջ ներդնելիս**՝ բենզոլ – ջուր – NaOH – S_EFUP համակարգում:



Բոլոր դեպքերում **ներդրումն ընթանում է C(1)-H կապով՝ 1-քլորմեթիլածանցյալների** առաջացմամբ, **1-բրոմ-, 1-մեթօքսի- և 1-կարբօքսիադամանտանները** գործնականորեն *չեն փոխազդում* դիքլորկարբենի հետ: **Դիադամանտանի** և դիքլորկարբենի փոխազդեցությունն ընթանում է 1 և 4 դիրքերում, բերելով 1-դիքլորմեթիլ- և 4-դիքլորմեթիլդիադամանտանների 63 և 37% ելքերով համապատասխանաբար: **1-Մեթիլ-1,2-դիհիդրոդիսինտլինը** նույնպես փոխազդում է դիքլորկարբենի հետ: Այդ դեպքում առաջանում է **1-մեթիլ-2-դիքլորմեթիլ-1,2-դիհիդրոդիսինտլին (20%)**:

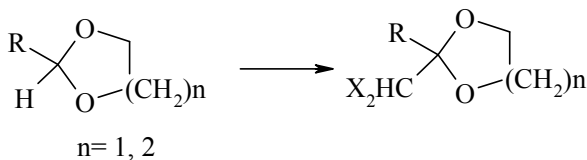
- **1-Դիքլորմեթիլադամանտանի սինթեզը:** 13,6 գ ադամանտանի, 20 մլ 50%-անոց NaOH-ի, 20 մլ բենզոլի և 0,4 գ ՏԷԲԱԲ-ի խառնուրդը շատ արագ խառնում են 43°C ջերմաստիճանում և կաթիլներով ավելացնում են (~6 ժամ) 80 մլ քլորոֆորմ: Շարունակում են խառնել ևս 30 րոպե և անջատում են 1-դիքլորմեթիլադամանտանը: Ելքը 50% (հաշված ըստ վերցվածի) և 91% (հաշված ըստ ծախսվածի) ադամանտանի նկատմամբ:

ՄՖԿ-ի պայմաններում (CH_2Cl_2 – 50%-անոց NaOH – ՏԷԲԱԲ) ծնված **դիբրոմկարբենը** փոխազդում է **ադամանտանի** հետ, առաջացնելով 1-դիբրոմմեթիլադամանտան 35% ելքով:

Դիքլորկարբենի ներդրումը **գծային եթերների** (օր.՝ դիիզոպրոպիլեթերի) կամ **ցիկլիկ եթերների** (օր.՝ տետրահիդրոֆուրանի) C–H կապերով, բերում է ներդրման արգասիքները ցածր ելքերով (5–18%): Դիբրոմկարբենը ներդրվում է դի*հ*զոպրոպիլ եթերի մեջ առաջացնելով *հ*զոպրոպիլ(2-դիբրոմմեթիլ*հ*զոպրոպիլ)եթեր 43% ելքով:

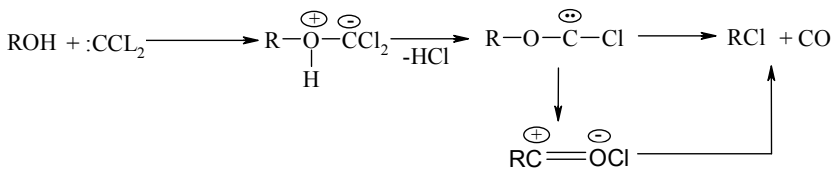
ՄՖԿ-ի պայմաններում **2-տեղակալված 1,3-դիօքսոլանները** փոխազդում են դիքլորկարբենի հետ միջֆազային կատալիզի պայմաններում ընտրողաբար, բացառապես ըստ C(2)–H կապի, առաջացնելով բարձր ելքերով 2-դիքլորմեթիլ-1,3-դիօքսոլաններ: Նման ձևով է ընթանում ռեակցիան **1,3-դիօքսանների հետ՝** 2-դիքլորմեթիլ-1,3-դիօքսանների առաջացմամբ: Քլորոֆորմի փո-

խաբեն **բրոմֆորմ** կիրառելիս ստացվում են 1,3-դիօքսանների և 1,3-դիօքստլանների 2-դիբրոմմեթիլ ածանցյալները:



Ելքերը կազմում են 84–94%՝ հաշված ըստ ռեակցիայի մեջ մտած **դիօքսանի** կամ **դիօքստլանի**, սակայն **եթե 2-դիբրոմ** առկա է **լեկտրոնտակցեպտոր տեղակալիչ**, **սուբստրատի փոխարկումը նվազում է մինչև 55–74%**: Եթե $\text{R} = \text{CCl}_3$ կամ $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, **սպառ ռեակցիան չի ընթանում**: Նույնը նկատվել է նաև դիբրոմկարբենի ներդրման ժամանակ:

Դիբրոմկարբենի փոխազդեցությունը **որոշ սպիրտների** հետ բերում է քլորիդների առաջացման:

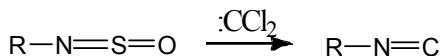


Ցածրագույն սպիրտները (մեթիլ, *ն*-պրոպիլ, *իզո*-պրոպիլ, *երր*-բուտիլ) և **ցիկլոհեքսանոլը** տալիս են վերջանյութերի բարդ խառնուրդ: *Էթանոլը* և *2,2-տրիֆտորէթանոլը* առաջացնում են օրթո-էսթերներ: Լավ ելքերով են ստացվել (**ադամանտիլ-1**)**քլորիդը (94%)** 1-ադամանտիլսպիրտից և **բենզիլ քլորիդը (90%)** բենզիլ սպիրտից՝ 50%-անոց $\text{NaOH} - \text{CHCl}_3 - \text{S}_\text{E}\text{F}_\text{U}\text{Ք}$ համակարգում:

Դիբրոմկարբենի փոխազդեցությունն **առաջնային ամինների հետ** սկսվում է **լեկտրոֆիլ դիբրոմկարբենի կոորդինացումից** ազոտի ատոմի ազատ **լեկտրոնային զույգի հետ**: Առաջացող ցվիտեր-իոնում տեղի է ունենում պրոտոնի տեղաշարժ ազոտից դեպի ածխածին՝ **N-տեղակալված ամինոդիբրոմմեթանի** առաջացմամբ, որից էլ առաջանում է **իզոնիտրիլ՝ HCl-ի** հաջորդական β - և α -պոկմամբ: Ըստ *Հոֆմանի* **իզոնիտրիլների**

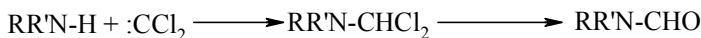
կարբիլամինային սինթեզի ՄՖԿ-ի տարբերակն ավելի պարզ է, քան ֆոսգենի օգտագործմամբ երկփուլ եղանակը: Մեթիլ- և էթիլ-իզոցիանիդների սինթեզի համար ավելի հարմար է օգտագործել դիբրոմկարբենը:

Իզոցիանիդները սինթեզվում են նաև **դիքլորկարբենի և N-սուլֆինիլամինների** փոխազդեցությամբ: Ռեակցիան ընթանում է պինդ – հեղուկ (բենզոլ կամ ցիկլոհեքսան – KOH) համակարգում որպես կատալիզատոր դիբենզո-18-կրաուն-6, դիցիկլո-հեքսան-18-կրաուն-6, SF₆ կամ S₂F₁₀ օգտագործելիս:

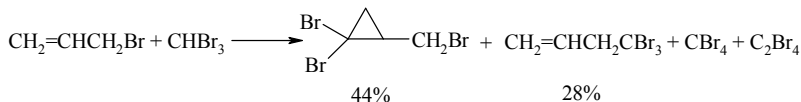


R (ելքը, %). Ph (85-96); 4-MeC₆H₄ (80); 4-MeOC₆H₄ (80); 4-ClC₆H₄ (75); մեզիտիլ (75); ցիկլո-C₆H₁₁ (75):

ՄՖԿ-ի պայմաններում **երկրորդային ամինների** փոխազդեցությունը քլորոֆորմի հետ, հավանաբար, ընթանում է որպես **դիքլորկարբենի ներդրման ռեակցիա ըստ N-H կապի՝** դիքլորմեթիլ խմբի հետագա հիդրոլիզով:



Նկատվել է, որ **բրոմֆորմի հետ ալիլբրոմիդի** փոխազդեցության ժամանակ միջֆազային կատալիզի պայմաններում (50%-անոց NaOH – S₂F₁₀) 2,2-դիբրոմ-1-բրոմմեթիլցիկլոպրոպանի (44%) հետ համատեղ առաջանում է **ալիլբրոմիդում տրիբրոմմեթիլ անիոնով բրոմի նուկլեոֆիլ տեղակալման արգասիք՝** 4,4,4-տրիբրոմբուլթեն-1 (28%), ինչպես նաև տետրաբրոմմեթան և պերբրոմմեթիլեն:



Հետաքրքիր է, որ որպես միջֆազային տեղափոխման կատալիզատոր **հեքսադեցիլտրիմեթիլամոնիումի բրոմիդ** օգտագործելիս **մեթալիլբրոմիդից** ստացվում է **միայն 2,2-դիբրոմ-1-**

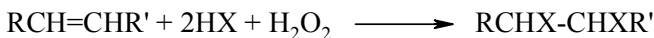
բրոմաեթիլ-1-մեթիլցիկլոպրոպան (40%), իսկ ՏԷԲԱՔ-ի ներկայությամբ միայն 4,4,4-տրիբրոմ-2-մեթիլբրոմեն-1 (38%):

Քլորոֆորմը՝ ալիլբրոմիդների հետ առաջացնում է միայն **ցիկլոպրոպաններ**՝ անկախ կատալիզատորի բնույթից:

Անիոնների միացումը ածխածին – ածխածին բազմակի կապերին (C=C և C≡C)

Հարկ է նշել, որ ՄՖԿ-ի պայմաններում ածխածին–ածխածին բազմակի կապերին (C=C և C≡C) միացման ռեակցիաները բավականաչափ ուսումնասիրված չեն և այս բնագավառը դեռևս հետազոտման կարիք ունի:

ՄՖԿ-ը կիրառվել է **ալկեններից դիքլորիդների և դիբրոմիդների** ստացման համար ՏԷԲԱՔ-ի ներկայությամբ **հալոգենաջրածնական թթուների և ջրածնի պերօքսիդի հետ** փոխազդեցությամբ: Եղանակը հարմար է նրանով, որ բացառում է ազատ հալոգենների՝ պոտենցիալ վտանգավոր նյութերի հետ աշխատելու անհրաժեշտությունը:

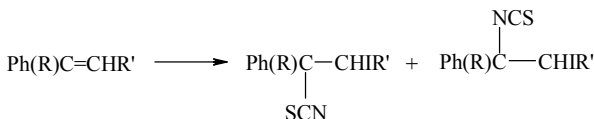
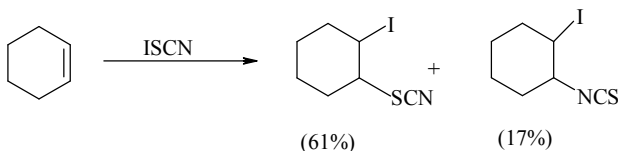


- **Ալկենների հալոգենացման ընդհանուր եղանակ:** 50 մմոլ ալկենի, 50 մմոլ CaCl_2 -ի, 10 մլ խիտ HCl -ի, 10 մլ CCl_4 -ի և 100 մգ ՏԷԲԱՔ-ի սառույցով սառեցվող խառնուրդին կաթիլներով ավելացնում են 6 մլ 30%-անոց H_2O_2 : Խառնուրդը տաքացնում են մինչև սենյակային ջերմաստիճան՝ խառնելով 20 րոպե, նոսրացնում են նավթային եթերով, լվանում ջրով, չորացնում, հեռացնում լուծիչը, մնացորդը թորում:

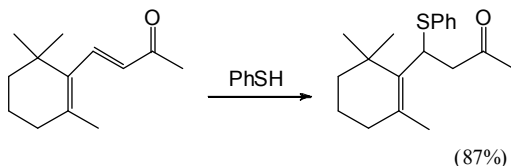
Այս եղանակով ստացվել են. 1,2-դիքլորցիկլոհեքսանը (76%), 1,2-դիբրոմցիկլոհեքսանը (95%); 1,2-դիքլորցիկլոհեպտանը (75%), 1,2-դիբրոմցիկլոհեպտանը, 1,2-դիքլորցիկլոօկտանը (77%),

1,2-դիբրոմցիկլոկտանը (96%), 1,2-դիբրոբոկտանը (56%), 1,2-դիբրոմոկտանը (92%):

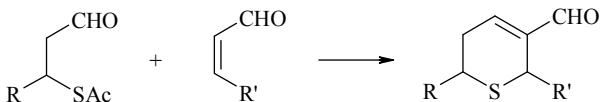
Մշակվել է **վիցինալ յոդթիոցիանատների** և **յոդիզոթիոցիանատների** սինթեզի հարմար եղանակ՝ ակենների վրա **յոդթիոցիան** ազդելով ջուր – քլորոֆորմ համակարգում ադոգեն-464-ի [տրիալկիլ (C₈-C₁₀) մեթիլամոնիումի քլորիդ] ներկայությամբ:



Նկարագրվել է տետրաալկիլամոնիումի ֆտորիդի ներկայությամբ **α,β-չհագեցած կետոնների** թիոլների միացման ՄՖԿ-ի եղանակը, օր.՝



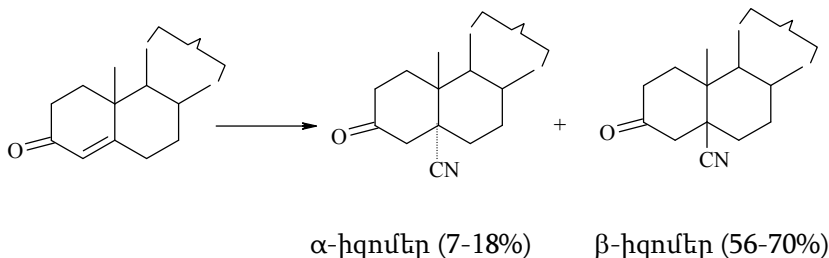
50%-անոց NaOH – Bu₄NI համակարգում 0°C-ում **ակրիլալին ալդեհիդները** փոխազդում են **3-ացետիլթիոալդեհիդների հետ այնպես**, որ առաջին փուլում ընթանում է ացետիլթիոլիմի միացում կրկնակի կապին, այնուհետև ալդոլային ներմուլեկուլային կոնդենսում, որն ուղեկցվում է դեհիդրատացմամբ և **թիացիկո-հեքսեն-3-կարբալդեհիդներ-3-ի** առաջացմամբ.



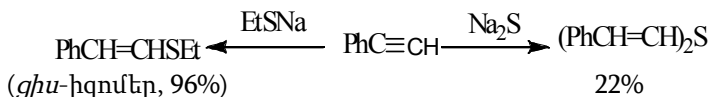
R = R' = H (84%); R = R' = Me (85%)

Ացետիլթիոալդեհիդներ

Որպես միջֆազային տեղափոխման կատալիզատոր 18-կրաուն-6-ն օգտագործելով հաջողվել է միջֆազային համակարգում [չոր KCN-Me₂C(OH)CN-բենզոլ կամ ացետոնիտրիլ] ցիանաջրածին (HCN) միացնել **α,β-չհագեցած կետոններին**, օր.՝ խլեատեն-4-օն-3 -ի դեպքում առաջանում է α- և β-իզոմերների խառնուրդ 83-85% ընդհանուր ելքով:

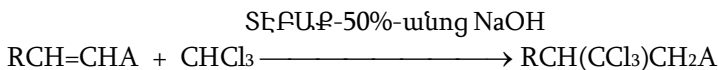


Նկարագրվել է **նատրիումի սուլֆիդի** և **նատրիումի էթանթիոլատի** նուկլեոֆիլ միացումը **ֆենիլացետիլենի** եռակի կապին երկֆազ համակարգում՝ որպես կատալիզատոր օգտագործելով **դիբենզո-18-կրաուն-6-ը**:



Ռեակցիայի արագացման համար կարելի է օգտագործել KCN-ի կատալիտիկ կամ, ավելի լավ է քանակաչափական քանակներ:

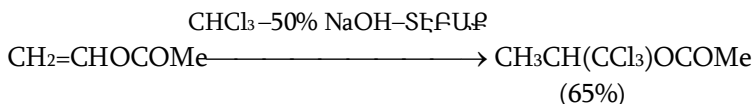
ՄՖԿ-ի պայմաններում **դիքլորկարբենի առաջացումն** ընթանում է **տրիքլորմեթիլանի** միջանկյալ առաջացմամբ: Այդ դեպքում, երբ օլեֆինը կրկնակի կապի մոտ ունի էլեկտրոնոսկզեպտոր տեղակալիչներ, շատ հաճախ նկատվում է ոչ թե դիքլոր-ցիկլոպրոպանացում, այլ **տրիքլորմեթիլ անիոնի** միացում կրկնակի կապին: Այս ձևով են փոխազդում, **ակրիլոնիտրիլը**, **կրոտոնիտրիլը**, **տրանս-դարչնաթթվի** նիտրիլը, **մեթիլակրիլատը**, **իզոպրոպիլակրիլատը**, **իզոպրոպիլկրոտոնատը** և վինիլֆենիլսուլֆոնը.



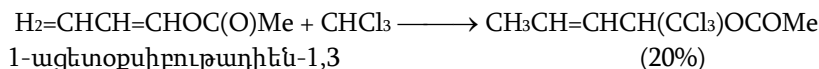
R,A(ելքը,%). H,CN (72); Me,CN (17); H,CO₂Me (43); Ph,CN (14%);
H,CO₂Pr-*hqn* (43); Me CO₂Pr-*hqn* (20); H,SO₂Ph (70):

Եթե էլեկտրոնակցեպտոր խմբի α-դիրքում գտնվում է **մե-թիլ խումբ**, ապա հիմնականում առաջանում են **ցիկլոպրոպաններ**:

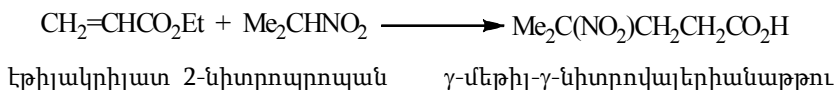
Էլեկտրոնակցեպտոր խմբեր պարունակող ակենների նման փոխազդում է նաև **վինիլացետատը**, ինչը վկայում է վինիլային **կրկնակի կապի բարձր էլեկտրոֆիլության մասին**:



Տրիքլորմեթիլ անիոն կարող են միացնել նաև **վինիլբենզոատը, վինիլպիվատը և 1-ացետոքսիբութադիեն-1,3-ը**.



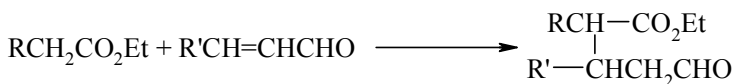
Էլեկտրոնակցեպտոր խմբեր պարունակող միացությունների ստացման համար հաճախ օգտագործվում է **Միխայելի ռեակցիան**, որը դեռևս բավականաչափ ուսումնասիրված չէ: ՄՖԿ-ի պայմաններում առաջին անգամ այդ ռեակցիան նկարագրվել է **Էթիլակրիլատին 2-նիտրոպրոպանի** միացման օրինակի վրա:



- **4-Մեթիլ-4-նիտրովալերիանաթթվի սինթեզը:** 100 գ էթիլակրիլատը շատ արագ խառնման պայմաններում կաթիլ-

ներով ավելացնում են (ջերմաստիճանը 50°C-ից ոչ քարձր) 89 գ 2-նիտրոպրոպանի, 10 մլ 40%-անոց NaOH-ի և 2 գ ՏԷԲԱՔ-ի խառնուրդին, 2 ժամ տաքացնում են 50–60°C, ավելացնում են բենզոլ, լվանում ջրով, նոսր աղաթթվով, NaHCO₃-ի հազեցած լուծույթով, չորացնում են և թորում: Ելքը 142գ (75% տեսականից), *t*_{տ.} 135–137 °C/18 մմ ս.ս.:

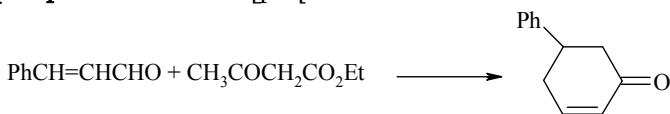
ՄԾԿ-ի ստանդարտ եղանակը (50%-անոց NaOH – ՏԷԲԱՔ) պիտանի չեղավ α,β-չհագեցած ալդեհիդների հետ Միխայելի ռեակցիայի համար՝ նկատվում էր այդ միացությունների խորը խեժացում: Սակայն **պինո – հեղուկ (Na₂CO₃-բենզոլ) համակարգի կիրառումը** թույլ է տվել **մալոնաթթվի և ացետոքացախաթթվի էսթերների հետ Միխայելի ռեակցիայի մեջ դնել ակրոլեինը, կրոտոնային ալդեհիդը, ֆումարային դիալդեհիդի դիմեթիլացետալը, 3-(3-վինիլֆորմիլ)-1-մեթիլ-2,2-դիքլորցիկլոպրոպանը և բավարար ելքերով ստանալ նորմալ միացման արգասիքներ.**



R,R' (ելքը,%). CO₂Et,H (50); CO₂Et,Me (60); CO₂Et,(MeO)₂CH (44); CO₂Et,Ph (65); CO₂Et,1-մեթիլ-2,2-դիքլորցիկլոպրոպիլ-3 (75); COMe,H (47); COMe,Me (46); COMe,(MeO)₂CH (64); COMe,1-մեթիլ-2,2-դիքլորցիկլոպրոպիլ-3 (54):

- **Միխայելի ռեակցիայի կատարման ընդհանուր եղանակը:** Մալոնաթթվի կամ ացետոքացախաթթվի էսթերների, **սոդայի** հավասարամոլային (0,05 մոլ) և **ՏԷԲԱՔ-ի** կատալիտիկ քանակների խառնուրդին 20 մլ բենզոլում շատ արագ խառնման պայմաններում ավելացնում են 0,05 մոլ **ալդեհիդ:** Խառնուրդը տաքացնում են **40–50°C-ում** (ֆումարային դիալդեհիդի դիմեթիլացետալի դեպքում՝ 15 °C) 0,5–4 ժ, ֆիլտրում են, ֆիլտրատը նոսրացնում եթերով, լվանում ջրով, չորացնում (MgSO₄-ով) և թորելով անջատում միացման արգասիքները:

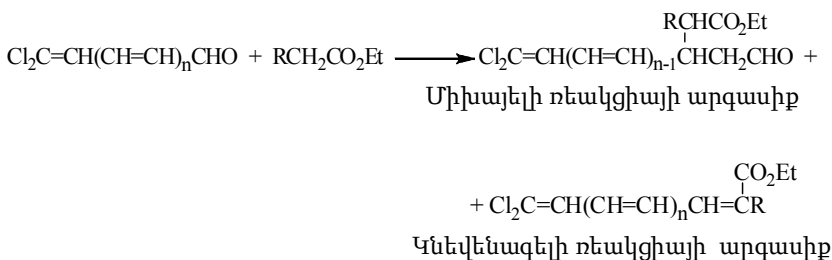
Ացետոքացախաթթվի էսթերի հետ դարչնադեղին փոխադրեցության արդյունքում առաջանում է 5-ֆենիլ-ցիկլոհեքսենոն-3 55% ելքով:



Նույն պայմաններում իլիդենմալոդինիտրիլները ռեակցում են բրոմցիանքացախաթթվի էսթերի հետ՝ առաջացնելով բարձր ելքերով (82-95%) 1,1,2-տրիցիանո-2-էթոքսիկարբոնիլցիկլոպրոպաներ:



Ցիանքացախաթթվի էսթերը տալիս է Միխայելի ռեակցիայի նորմալ արգասիք 20% ելքով միայն ակրոլեինի հետ -15°C ջերմաստիճանում, այլ ալդեհիդների հետ ընթանում է Կնեվենագելի ռեակցիա: Միխայելի և Կնեվենագելի ռեակցիաների արգասիքների խառնուրդ են տալիս 5,5-դիքլորպենտադիեն-2,4-ալը և 7,7-դիքլորհեպտատրիեն-2,4,6-ալը՝ մալոնաթթվի և ացետոքացախաթթվի էսթերների հետ փոխադրելիս:



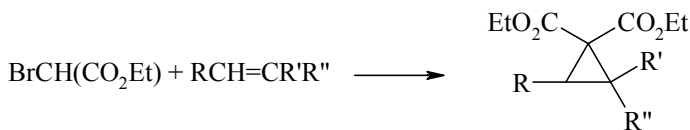
n,R (ելք, %). 1, CO₂Et (75,25); 1, COMe (45,55); 2, CO₂Et (18,82):

α,β -2հագեցած ալդեհիդների և պոլիենային ալդեհիդների կոնդենսումը բրոմալոնաթթվի էսթերի հետ ստանդարտ եղանակի օգտագործմամբ (50%-անոց NaOH – CH₂Cl₂ – S₂F₄U₂Ք) 5–7°C ջերմաստիճանում ստացվել են մի շարք 3-R-2-ֆորմիլ-1,1-դի(էթօքսիկարբոնիլ)ցիկլոպրոպաններ: Ռեակցիան ընթանում էր ստերեոսպեցիֆիկ և առաջանում էին բացառապես *տրանս*-իզոմերները: Պոլիենային ալդեհիդների դեպքում ռեակցիան բարդանում է 1,1,2,2-տետրաէթօքսիկարբոնիլէթիլենի առաջացմամբ:

Նմանատիպ պայմաններում է ընթանում բրոմալոնաթթվի էսթերի ռեակցիան վինիլմեթիլկետոնի, α -քլորակրիլոնիտրիլի, վինիլտրիֆենիլֆոսֆոնիումի հալոգենիդների և α -դիէթօքսիֆոսֆոնոմեթիլակրիլատի հետ:

Հարկ է նշել, որ այս պայմաններում իզոպրոպենիլմեթիլկետոնի, մեթիլ- β , β -դիմեթօքսիվինիլկետոնի, դարչնալդեհիդի և դիմեթիլվինիլտրիֆենիլֆոսֆոնիումի հալոգենիդի հետ բրոմալոնաթթվի էսթերի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է միայն 1,1,2,2-տետրաէթօքսիկարբոնիլէթան, իսկ կրոտոնալդեհիդի հետ, բացի դրանից, 1,1-դիէթօքսիկարբոնիլ-3-[2',2'-դիէթօքսիկարբոնիլօքսիբրանիլ-3]-2-մեթիլցիկլոպրոպանների դիաստերեոմերների խառնուրդ:

Այսպիսով, փոփոխելով պայմանները, կարելի է ստանալ ֆունկցիոնալ տեղակալված ցիկլոպրոպաններ.

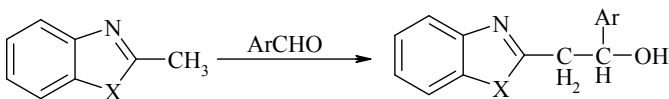


R, R', R'' (ելը, %). H, H, CHO (48–70); Me, H, CHO (46); Ph, H, CHO (44);
CH(OMe)₂, H, CHO (43); H, H, COMe (97); H, Cl, CN (75);
H, CO₂Me, P(O)(OEt)₂ (65):

Անիոնների միացումը ածխածին-հետերոատոմ կապերին

Այս խմբին են պատկանում օրգանական սինթեզի մեծ թվով կարևորագույն ռեակցիաներ: Նրանցից շատերն արդեն իրականացվում են ՄՖԿ-ի պայմաններում, այն է. **ալդոլային կոնդենսումը, բենզոինային կոնդենսումը, Կենվենագելի, Դարզանի, Վիտիգ-Հորների ռեակցիաները** և այլն:

Ալդոլային կոնդենսում: Ալդեհիդների և կետոնների ալդոլային կոնդենսման բավական շատ օրինակներ են նկարագրվել՝ ակտիվ ջրածին պարունակող տարբեր միացությունների հետ: Այսպես, արոմատիկ ալդեհիդները կոնդենսանում են **2-մեթիլբենզոքսազոլի** (կամ **2-մեթիլբենզոթիազոլի**) հետ, որպես գլխավոր արգասիք առաջացնելով **2-(β-արիլ-β-հիդրօքսի-էթիլ)բենզոքսազոլներ** (կամ **-թիազոլներ**):



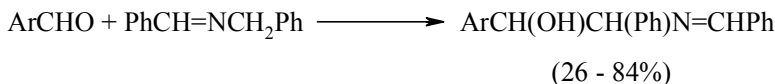
X = O, S

Ar, X (ելըր, %). Ph, O (50); 4-ClC₆H₄, O (26); Ph, S (49); 4-MeC₆H₄, S (62); 4-ClC₆H₄ (80):

ս-Մեթօքսիբենզալդեհիդի հետ ռեակցիայի ժամանակ առաջանում է բենզոքսազոլի (կամ թիազոլի) **հիդրօքսիածանցյալի** և **2-(ս-մեթօքսիֆենիլվինիլ)ածանցյալների** խառնուրդ (կրոտոնային կոնդենսում):

- **Ընդհանուր եղանակ:** 2-Մեթիլբենզոքսազոլի (կամ -թիազոլի) և արոմատիկ ալդեհիդի հավասարամոլային քանակների (10 մմոլ), 3 մլ 50%-անոց NaOH և 0,23 գ ՏԷԲԱԲ-ի խառնուրդը խառնում են 1-2 ժ սենյակային ջերմաստիճանում (*ս*-ClC₆H₄CHO-ի և *ս*-MeC₆H₄CHO դեպքերում 2-մեթիլբենզոթիազոլի հետ 24 ժ), անջատում են ստացված արգասիքը:

Ցույց է տրվել, որ **արոմատիկ ալդեհիդներն** ալդոլային կոնդենսման մեջ են մտնում **N-բենզիլիդեն-բենզիլամինի** հետ ՄՖԿ-ի պայմաններում:

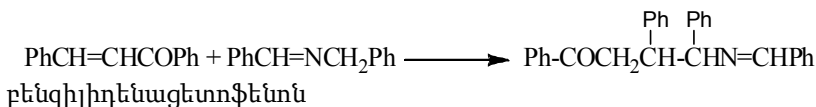


Ar=Ph, նաֆտիլ-2, 2-ClC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄:

- **Ընդհանուր եղանակ:** Արոմատիկ ալդեհիդի և N-բենզիլիդեն-բենզիլամինի հավասարամոլային քանակների (10 մմոլ) և 0,5 մմոլ ՏԷԲԱԲ-ի խառնուրդին կաթիլներով ավելացնում են 3 մլ 50%-անոց NaOH: Խառնուրդը խառնում են կամ թողնում են հանգիստ մնա մինչև պնդանալը (20–60 րոպե):

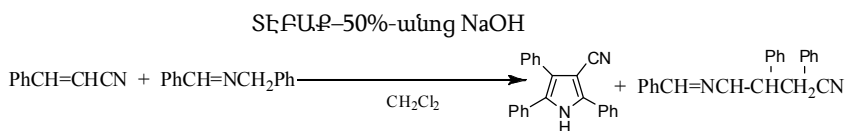
Ստանում են դիաստերեոմերների խառնուրդ: Ռեակցիան **դիքլորմեթանում** կամ **ացետոնիտրիլում** անցկացնելիս կոնդենսման արգասիքների **ելքերը նվազում են:**

N-բենզիլիդեն-բենզիլամինի կոնդենսումը **բենզիլիդեն-ացետոֆենոնի** հետ բերում է 1-բենզիլիդենամին-3-բենզոիլ-1,2-դիֆենիլպրոպանի իզոմերների խառնուրդին (*Միխայելի* ռեակցիայի արգասիքներ) 44% ելքով՝ անկախ այն բանից, թե ռեակցիան իրականացվում է առանց լուծիչի կամ լուծիչում (դիքլորմեթան, ացետոնիտրիլ):

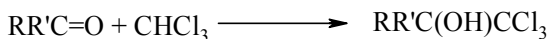


Առանց լուծիչի **դարչնաթթվի նիտրիլի** հետ N-բենզիլիդեն-բենզիլամինի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում են **տետրահիդրո-3-ցիանո-2,4,5-տրիֆենիլպիրոլի** երկու իզոմեր (8%՝ 163–165°C հալման կետով իզոմերը և 14%՝ 123–125 °C հալման կետով իզոմերը), իսկ լուծիչում (դիքլորմեթան) բացի

պիրոլի ածանցյալից (7%) ստանում են 25% ելքով ըստ *Միխայելի* միացման արգասիքի դիաստերեոմերների խառնուրդ



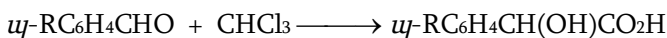
Ցածր ջերմաստիճանային պայմաններում ալդեհիդները և կետոնները ռեակցում են **քլորոֆորմի հետ** ՄՖԿ-ի պայմաններում՝ **α-(տրիքլորմեթիլ)-կարբիտիլների** առաջացմամբ.



R, R' (ելքը, %). Ph, H (80); 4-MeC₆H₄, H (62); *hqn*-Pr, H (34); Me, Me (69); Et, Me (13); -(CH₂)₄- (33); -(CH₂)₅- (23):

Արոմատիկ կետոններն այդ պայմաններում չեն փոխազդում:

Քլորոֆորմի և ալդեհիդների միջև ռեակցիան նույն պայմաններում, **բայց բարձր ջերմաստիճանում** կատարելիս առաջանում են **α-հիդրօքսիթթուներ**: Այդ ռեակցիայի հիման վրա մշակվել է **նշաթթուների** սինթեզի պարզ և հարմար եղանակը:



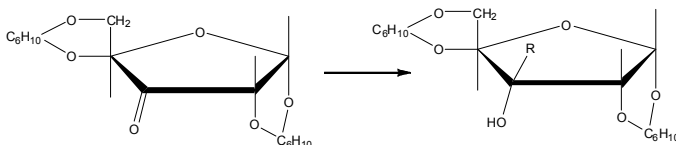
R (ելքը, %). H (75); Me (80); OMe (83):

α-Ամինոարիլքացախաթթուների ստացման ինքնատիպ մի եղանակ հիմնվել է **քլորոֆորմի հետ արոմատիկ ալդեհիդների ռեակցիայի** վրա ՄՖԿ-ի պայմաններում **ամոնիակի** ներկայությամբ:



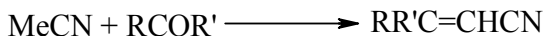
Ar (ելքը, %). Ph (66); 4-ClC₆H₄ (81); 4-FC₆H₄ (50); 3-FC₆H₄ (59):

ՄՖԿ-ի օգտագործման հնարավորությունը **ցիանհիդրինային սինթեզի** համար ցույց է տրվել **1,2:5,6-դի-Օ-ցիկլոհեքսիլիդեն- α -D-րիբո-հեքսոֆուրանոզուլոզ-3-ի** ռեակցիայի օրինակի վրա, որը խիստ խեժանում է **ցիանհիդրինային սինթեզի սովորական տարբերակի ժամանակ**: ՄՖԿ-ի պայմաններում **կետոզի բենզոլային լուծույթը** կալիումի ցիանիդի ջրային լուծույթի հետ **թափահարելիս ՏԷԲԱԲ-ի ներկայությամբ 85,6%** ելքով առաջանում է **1,2:5,6-դի-Օ-ցիկլոհեքսիլիդեն-3-C-ցիանո- α -D-ալո-ֆուրանոզ (R=CN)**:



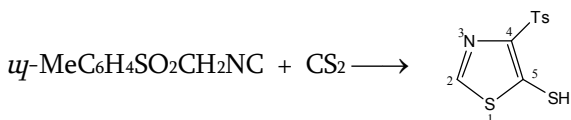
Նիտրոմեթանի հետ **1,2 : 5,6-դի-Օ-ցիկլոհեքսիլիդեն- α -D-րիբոհեքսոֆուրանոզուլոզ-3-ի** կոնդենսացումը ամենից լավ ընթանում է միջֆազային սինթեզի պինդ ֆազային տարբերակում՝ որպես կատալիզատոր դիբենզո-18-կրաուն-6 օգտագործելիս:

Ացետոնիտրիլը փոխազդում է **արոմատիկ ալդեհիդների և կետոնների** հետ, ինչպես նաև **ցիկլոհեքսանոնի**, ՄՖԿ-ի պայմաններում (KOH-18-կրաուն-6) ըստ **կրոտոնային կոնդենսման տիպի՝ α,β -չհագեցած նիտրիլների առաջացմամբ**:

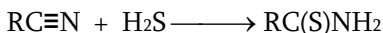


R, R' (ելքը, %). H, Ph (82); 4-MeC₆H₄, H (61); 4-MeOC₆H₄, H (81); 3,4-մեթիլենդիօրսիֆենիլ, H (86); 4-ClC₆H₄, H (57); Ph, Ph (84); -(CH₂)₅- (50):

Եզրափակելով նշենք այն աշխատանքները, որոնցում **իրականացվել է միացում ՄՖԿ-ի պայմաններում ըստ C=N և C≡N կապերի**: Ցույց է տրվել, որ **տոզիլմեթիլիզոցիանիդը** փոխազդում է **ծծմբածխածնի (CS₂)** հետ հեղուկ – հեղուկ համակարգում (CHCl₃ – 10%-անոց NaOH) ՏԲԱԲ-ի ներկայությամբ՝ առաջացնելով **4-տոզիլ-5-մերկապտոթիազոլ (ելքը 94%)**:



Մշակվել է **նիտրիլներից** և **ծծմբաջրածնից թիոամիդների ստացման եղանակ** միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորների ներկայությամբ (ալիկվատ 336, ՏԲԱՔ կամ դիբենզո-18-կրաուն-6)։



R (ելքը, %). 4-MeC₆H₄ (86); 3-պիրիդիլ (96); 4-ClC₆H₄ (88); PhCH₂ (58); *is*-Pr (46):

Ներկայացված նյութից ակնհայտ երևում է ՄՖԿ-ի օգտագործման հեռանկարները կարբոնիլային միացությունների և ջրածնի ակտիվ ատոմ պարունակող տարաբնույթ միացությունների կոնդենսման ռեակցիաներում։

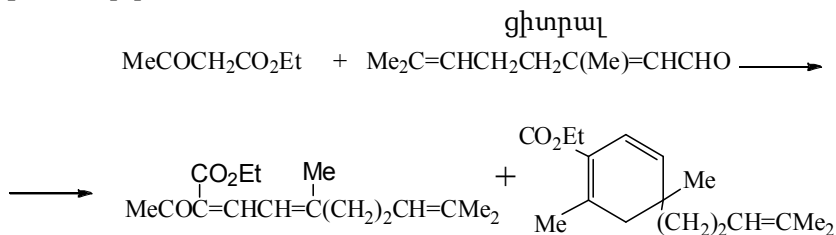
Կնեվենագելի ռեակցիա: Ինչպես արդեն նշվել է, ՄՖԿ-ի պայմաններում (Na₂CO₃ – բենզոլ – ՏԵԲԱՔ) **ցիանքացախաթթվի էսթերը փոխազդում է տարբեր α,β-չհագեցած ալդեհիդների հետ**, բացառությամբ **ակրոլեինի**, առաջացնելով **Կնեվենագելի** կոնդենսման արգասիքներ։



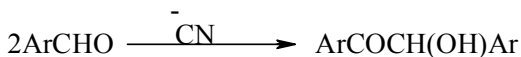
R, R' (ելքը, %). Me, H (15); (MeO)₂CH, H (14); Ph, H (64); Cl, Cl (60); PhMeN, H (85); Me₂N, H (44); Cl₂C=CH, H (75); PhCH=CH, H (86); H, Cl₂C=CHCH=CH (75); Me₂C=CHCH₂CH₂, Me (91):

Մի շարք դեպքերում ՄՖԿ-ի եղանակը շատ ավելի հարմար է և պարզ, քան **Կնեվենագելի** ռեակցիայի իրականացման սովորական տարբերակը, իսկ **պոլիենային ալդեհիդների համար հանդիսանում է միակ ընդունելին**։ Հարկ է նշել, որ β-դիրքում ճյուղավորված ալդեհիդները առաջացնում են **Կնեվենագելի** ռեակցիայի վերջանյութեր **մալոնաթթվի** և **ացետոքացախաթթվի**

Էսթերների հետ կոնդենսանալիս: Ացետոքացախաթթվի էսթերի դեպքում **ցիտրալից** առաջանում է բաց և ցիկլիկ արգասիքների խառնուրդ.



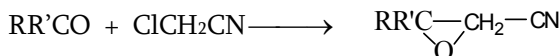
Բենզոինային կոնդենսում: ՄՖԿ-ի պայմաններում 18-կրաուն-6-ի կատալիտիկ քանակների ներկայությամբ **ցիանիդ-իոնը** կատալիզում է բենզոինային կոնդենսումը.



Ar (ելքը,%). Ph (73,9-78); 4-MeC₆H₄ (44,3-99); ֆուրիլ (35,6-66,2):

- **Բենզոինի սինթեզը:** 20 մմոլ KCN, 1,22 մմոլ 18-կրաուն-6 և 2,7 մլ H₂O խառնուրդին 60°C ջերմաստիճանում ավելացնում են բենզալդեհիդ, խառնում են 15 րոպե: Նստվածքը առանձնացնում են, լուծույթը մշակում քլորոֆորմով և անջատում բենզոինը:

Դարզանի ռեակցիա: ՄՖԿ-ի պայմաններում *Դարզանի* ռեակցիան իրականացվել է **քլորացետոնիտրիլի հետ ալդեհիդների և կետոնների կոնդենսման օրինակի վրա** (հեղուկ-հեղուկ համակարգ) և **էթիլքլորացետատի հետ** նմանատիպ օրինակների վրա (պինդ – հեղուկ համակարգ):



R,R' (ելքը,%). Ph,H (75); Me,Me (60); Ph,Me (80);
-(CH₂)₄ (65); -(CH₂)₄CH(Me)- (78); Ph,Ph (55):

Դարգանի ռեակցիայի իրականացման եղանակ.

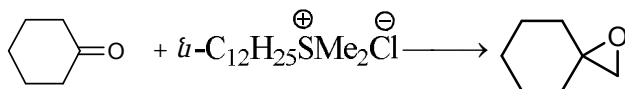
- **1-Օքսասպիրո[2.5]օկտանկարբոնիտրիլ-2-ի սինթեզը:** 10,8 գ ցիկլոհեքսանոնի, 20 մլ 50%-անոց NaOH և 0,4 գ SԷԲԱՔ-ի խառնուրդին 15–20°C-ում կաթիլներով ավելացնում են 7,6 գ **քլորացետոնիտրիլ** շատ արագ խառնում են 30 րոպե, արգասիքն անջատում են սովորական եղանակով: Ելքը 10,8գ; $t_{\text{եռ.}}$ 87°C (5 մմ ս.ս.):

Այս ռեակցիայի մեջ օգտագործվել են նաև **α -քլորսուլֆոնները, ֆենիլքլորացետոնիտրիլները** և այլ տեղակալված քլորացետոնիտրիլներ, քլորքացալսաթթվի էսթերը, քլորացետոֆենոնը:

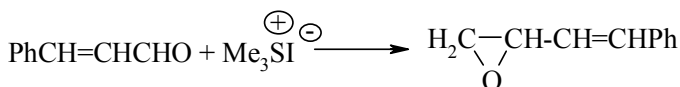
1-Քլորակլանսուլֆոնոմորֆոլիդները կոնդենսանում են ալդեհիդների հետ ստերեոսելեկտիվ, առաջացնելով **օքսիրանների** միայն *տրանս*-իզոմերներ, այն ժամանակ, երբ **ռչ սիմետրիկ կետոնների դեպքում** առաջանում է *ցիս*- և *տրանս*-իզոմերների խառնուրդ 1 : 1 հարաբերությամբ: Առաջարկվել է ռեակցիայի կատարման 2 եղանակ:

- **Ա եղանակ:** 10 մմոլ 1-քլորմեթանսուլֆոնոմորֆոլիդը, 10 մմոլ ալդեհիդը կամ կետոնը լուծում են 4 մլ ացետոնիտրիլում և 10–15°C ջերմաստիճանում կաթիլներով ավելացնում են շատ արագ խառնվող 10 մլ 50%-անոց NaOH-ի լուծույթին, որը պարունակում է 0,06 գ SԷԲԱՔ; 1 ժ հետո անջատում են օքսիրանները:
- **Բ եղանակ:** 10 մմոլ 1-քլորմեթանսուլֆոնոմորֆոլիդի, 10 մմոլ ալդեհիդի կամ կետոնի խառնուրդը 10 մլ բենզոլում 30 րոպեի ընթացքում կաթիլներով ավելացնում են 10 մլ 50%-անոց NaOH, 0,06 գ SԲԱՔ-ի և 1մլ հեքսամեթադոլի խառնուրդին, այնուհետև 2 ժ խառնում են սենյակային ջերմաստիճանում և սովորական ճանապարհով անջատում են օքսիրանները:

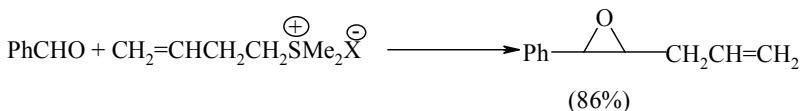
Բացի արոմատիկ ալդեհիդներից և կետոններից (ացետոֆենոն, բենզոֆենոն) ռեակցիայի մեջ կարող են մտնել **ալիցիկլիկ կետոնները** և **α, β -չհագեցած ալդեհիդները**, օր.՝ **ցիկլոհեքսանոնը** փոխազդում է դողեցիլդիմեթիլսուլֆոնիումքլորիդի հետ բենզոլ – ջուր – NaOH համակարգում, առաջացնելով երկցիկլիկ օքսիդ 88% ելքով.



Դարչնալդեհիդը փոխազդում է տրիմեթիլսուլֆոնիում-յոդիդի հետ (այս դեպքում որպես կատալիզատոր, օգտագործում են SFUՅ) $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$ համակարգում և տալիս է β -ֆենիլվինիլօքսիդի 83% ելքով:

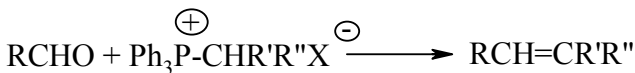


Օքսիդանի մեջ **ալիլային խումբ ներմուծելու համար** կարելի է օգտագործել **ալդեհիդի** և **համապատասխան ալից** ստացված իլիդի միջև ռեակցիան, օրինակ.



Այս դեպքում որպես միջֆազային տեղափոխման կատալիզատոր նույնպես օգտագործում են սուլֆոնիումային աղը (ռեակցիան իրականացնում են տոլուոլ – ջուր – NaOH համակարգում):

Վիտիզի և Վիտիզ-Հորների ռեակցիաներ: PO-օլեֆինացման ռեակցիայի հիմնական թերություններից մեկն անկայուն **ֆոսֆորանների** կամ անկայուն **ֆոսֆոնատների** անջատման համար **անհրաժեշտ անջուր միջավայրն է:** Պարզվել է, որ ՄՖԿ-ի պայմաններում հնարավոր է քիչ կայուն **ֆոսֆորանների** անջատումը նրանց աղերից: Ռեակցիան կարելի է տանել չորրորդային ամոնիումային աղերի (օր.՝ SFUՅ-ի) ներկայությամբ կամ հատուկ կատալիզատորների բացակայությամբ, քանի որ հենց ֆոսֆոնիումային աղերը կարող են խաղալ այդ դերը:



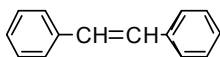
Վիտիզի և Վիտիզ-Հորների ռեակցիաների իրականացման եղանակը

- **Ստիլբենի* սինթեզը:** 2,06 գ բենզալդեհիդի, 7,86 գ բենզիլ-տրիֆենիլֆոսֆոնիումի քլորիդի և 10 մլ դիքլորմեթանի խառնուրդին շատ արագ խառնման պայմաններում ավելացնում են 10 մլ 50%-անոց NaOH (ընթանում է թույլ էկզոթերմիկ ռեակցիա): 30 րոպե հետո օրգանական շերտը բաժանում են, լվանում ջրով, չորացնում, հեռացնում լուծիչը, ավելացնում 15 մլ սպիրտ, սառեցնում սառույցով, բաժանում բյուրեղական տրանս-ստիլբենը: Ելքը 1,2 գ (33% տեսականից), $t_{\text{հալ}} 123-124^{\circ}\text{C}$: Ֆիլտրատից թորում են *ցիս*-ստիլբենը: Ելքը 1,7 գ (47% տեսականից); $t_{\text{եռ.}} 60-62^{\circ}\text{C}$ (0,01մմ ս.ս.); $n_D^{20} 1,6215$:

Այսպիսով, **Վիտիզի ռեակցիան** արումատիկ ալդեհիդների և բենզիլ կամ ալկիլհալոգենիդների հիմքի վրա ֆոսֆոնիումային աղեր օգտագործելիս ՄՖԿ-ի պայմաններում բերում է **ակլենների** ստացմանը **բարձր ելքերով**: Ինչպես սովորական պայմաններում, այնպես էլ այս դեպքում առաջանում են *ցիս*- և *տրանս*-իզոմերների խառնուրդներ, բացառությամբ տարածականորեն բարդ ալդեհիդների: Կետոններն այդ պայմաններում չեն փոխազդում:

Վիտիզի ռեակցիան իրականացնելու համար չափազանց հարմար է օգտագործել պոլիմերակապված ֆոսֆոնիումային աղերը, որոնք ՄՖԿ-ի պայմաններում տալիս են բավական բարձր ելքեր՝ ինչպես **հազեցած** ալդեհիդների (ֆորմալդեհիդ, հեպտանալ), այնպես էլ **արումատիկ, հետերոարումատիկ** (տեղա-

* Ստիլբեն

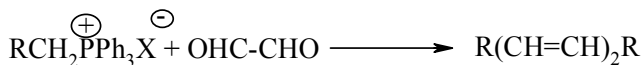


կալված բենզալդեհիդներ, ֆուրֆուրոլ) և **α,β -չհագեցած** ալդեհիդների (դարչնալդեհիդ) հետ ռեակցելիս:

ՄՖԿ կարող է նաև կիրառվել ամենաանկայուն **մեթիլեն-տրիֆենիլֆոսֆորանի** անջատման, ինչպես նաև ոչ միայն **արոմատիկ**, այլ նաև **ալիֆատիկ ալդեհիդների** հետ **Վիտիզի** ռեակցիան իրակացնելու համար, ընդ որում՝ վերջին դեպքում ալկենների էլքերը նույնպես բարձր են:

- **Վիտիզի ռեակցիայի իրականացման ընդհանուր եղանակը:** 3 *մմոլ* ալկիլտրիֆենիլֆոսֆոնիումի հալոգենիդի, 1,5 *մմոլ* ալդեհիդի, 3 *մլ* բենզոլի և 9 *մլ* ալկալու ջրային լուծույթի (կոնցենտրացիան կախված է ֆոսֆոնիումային աղից) խառնուրդը խառնում են մի քանի օր (24-ից մինչև 90 ժամ) սենյակային ջերմաստիճանում: Ալկեններն անջատում են սովորական ճանապարհով:

Երկֆազ եղանակը դիքլորմեթան – H_2O – NaOH համակարգում օգտագործվել է 1,4-դիպիրիդիլ- և 1,4-դիխինոլիլբուլթադիեն-1,3-ներ սինթեզելու համար՝ գլիօքսալից և համապատասխան պիրիդիլմեթիլ- կամ խինոլիլմեթիլտրիֆոսֆոնիումային աղերից: Լավագույն էլքերը ստացվել են ռեակցիաները ազոտի (N_2) մթնոլորտում իրականացնելիս:



$\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}; \text{R}=\text{պիրիդիլ-2}$ (ելքը 18%); խինոլիլ-2 (ելքը 13%):



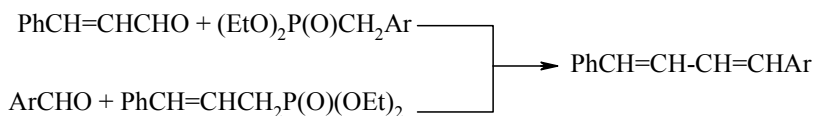
$\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}; \text{R}=\text{R}'=\text{պիրիդիլ-2}$ (ելքը 71%):

Վիտիզի ռեակցիայի հորներյան տարբերակը ֆոսֆոնատների օգտագործմամբ նույնպես հաջողվել է հեշտ իրականացնել ՄՖԿ-ի պայմաններում:



- **Ընդհանուր եղանակ:** 35 մմոլ ֆոսֆոնատի և 35 մմոլ ալդեհիդի կամ կետոնի լուծույթը 5 մլ դիքլորմեթանում խառնման պայմաններում կաթիլներով ավելացնում են 20 մլ 50%-անոց NaOH, 35 մլ դիքլորմեթանի և 0,7 գ ՏԲԱՅ-ի խառնուրդին: Ցիանո- և էթօքսիկարբոնիլ ֆոսֆոնատների դեպքում ռեակցիան ընթանում է ջերմության անջատմամբ և ավարտվում է 15 րոպեից, (պիրիդիլ-2) մեթիլֆոսֆոնատների դեպքում խառնուրդն եռացնում են 3 ժամ: Օրգանական շերտից հեռացնում են լուծիչը, անջատում վերջանյութը և բյուրեղացնում նավթային եթերից:

Այս եղանակով ստացվել են մեծ թվով 1-արիլ-4-ֆենիլ-1,3-բութադիեններ.



Հարկ է նշել, որ ֆուրֆուրոլի հետ ռեակցիայի դեպքում օգտագործել են NaOH-ի 75%-անոց լուծույթ: Հետաքրքիր է, որ **4-ֆորմիլ-պիրիդինի** համար 1-(պիրիդիլ-4)-4-ֆենիլ-1,3-բութադիենի ավելի բարձր ելք (52%՝ համեմատած ՄՖԿ-ի պայմաններում ստացված 12%-ի հետ) ստանում են սպիրտում *էթր*-բութիլկալիումի հետ ռեակցիան իրականացնելիս:

ՄՖԿ-ն օգտագործվել է մի շարք **α,β-չհագեցած սուլֆիդներ, սուլֆօքսիդներ** և **սուլֆոններ** սինթեզելու համար՝ համապատասխան ֆոսֆոնատների և ալդեհիդների փոխազդեցությամբ CH_2Cl_2 – 50%NaOH – ՏԷԲԱՔ համակարգում (սենյակային ջերմաստիճան կամ եռացում).



$$n = 0, 1, 2$$

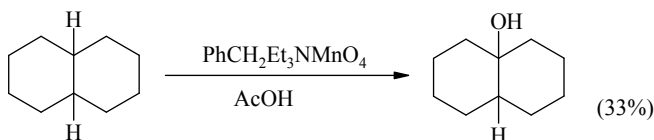
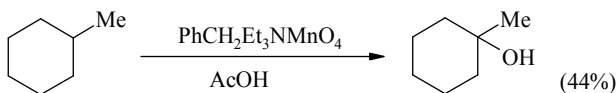
3. Օքսիդացման ռեակցիաներ

Հայտնի են օքսիդացման շատ եղանակներ, որոնց կարևորությունից ելնելով հետազոտվել է միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորների կիրառման հնարավորությունը այն դեպքերում, երբ օրգանական սուբստրատը չի լուծվում ջրային միջավայրում, իսկ օքսիդիչը չի լուծվում կամ վատ է լուծվում օրգանական լուծիչներում: Միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորների օգտագործման սկզբունքային հնարավորությունը ջրում անլուծելի սուբստրատների օքսիդացման համար ապրոտոն լուծիչում ցույց էր տրվել դեռ 1965 թ-ին: Որպես կատալիզատոր օգտագործվել էր չորրորդային արսոնիումային աղը՝ մեթիլտրիֆենիլարսոնիումի քլորիդը ($\text{MePh}_3\text{As}^+\text{Cl}^-$): Այդ դեպքում տեղի է ունենում քլոր-անիոնի փոխանակում պերմանգանատ-անիոնի (վերցված կալիումի պերմանգանատի (KMnO_4) ջրային լուծույթից) և այդ անիոնի տեղափոխումը սուբստրատի (օկտեն-1, պրոպանոլներ-1 և -2, հեպտանոլ-4 և այլն) քլորոֆորմային լուծույթ, որտեղ և տեղի է ունենում օքսիդացումը: Այդ պայմաններում օր. պրոպանոլ-2-ը 100%-ով վերածվում է ացետոնի: Երբ-Բուբիլսալիտը, տոլուոլը, էթիլացետատը, դիէթիլէթերը, ացետոնը կամ դիպրոպիլէտոնը չէին օքսիդանում: Ավելի ուշ պարզվել է, որ օկտեն-1-ը և դեցեն-1-ը վերածվում են համապատասխանաբար հեպտանաթթվի (քանակական ելքով) և նոնանաթթվի (91% ելքով)՝ SF_6 -ի կատալիտիկ քանակների ներկայությամբ KMnO_4 -ի չեզոք ջրային լուծույթով օքսիդացնելիս: Ռեակցիան ընթանում է ջերմության անջատումով: Ուսումնասիրվել է պերմանգանատ իոնի (MnO_4^-) լուծահանման կարողությունը ջրային լուծույթից բենզոլ և ցույց է տրվել, որ ջրային լուծույթում 1 մմոլ պերմանգանատ իոն (MnO_4^-) պարունակության դեպքում և 3,12 մմոլ SF_6 օգտագործելիս, բենզոլի մեջ անցնում են 0,97 մմոլ պերմանգանատ (MnO_4^-) իոններ, որոնք և կարող են օգտագործվել օքսիդացման համար: Նման արդյունքներ ստացվել են նաև բենզիլտրիմեթիլամոնիումի քլորիդի, տետրաբութիլֆոսֆոնիումի բրոմիդի, հեքսադեցիլտրիմեթիլամոնիումի բրոմիդի և ալիկվատ 336-ի դեպքում, սակայն տետրամեթիլամոնիումի քլորիդի

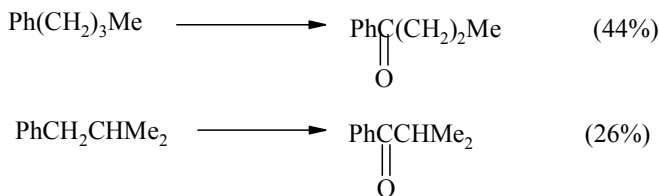
և Na-ի դոդեցիլսուլֆատի դեպքերում ռեակցիան չի ընթանում: Բենզոլում պերմանգանատի մոքու գույնի լուծույթները (“малиновый бензол”) հետագայում բավական լայն օգտագործվել են օքսիդացման համար: Պերմանգանատ իոնը (MnO_4^-) օրգանական ֆազ տեղափոխելու համար բացի չորրորդային ամոնիումային աղերից հաջողությամբ օգտագործվել են նաև կրաուն-էթերները (դիցիկլոհեքսան-18-կրաուն-6 և 18-կրաուն-6):

Բացի բենզոլից, որպես լուծիչ օգտագործվել են պենտանը, դիքլորմեթանը, պիրիդինը: Շատ դեպքերում փոխազդեցությանը նպաստել է քացախաթթվի ավելացումը:

Առավել հետաքրքիր օրինակների շարքում հարկ է նշել մեթիլցիկլոհեքսանի օքսիդացումը 1-հիդրօքսի-1-մեթիլցիկլոհեքսան և *ցիս*-դեկալինի օքսիդացումը *ցիս*-դեկալոլ:



Նույն պայմաններում ֆենիլականներից, որոնք ֆենիլային խմբի հարևանությամբ պարունակում են մեթիլենային խումբ, առաջանում են ալկիլֆենիլկետոններ:



Առաջարկվել է ալկիլբենզոլները բենզոլկարբոնաթթուների օքսիդացնելու հարմար եղանակ ածխաջրածին – ջուր – $SrSO_4$:

համակարգում 75–85°C ջերմաստիճանում 1–4,5 ժամում: Թթուների ելքերը 90–95% են:

ՄՖԿ-ի պայմաններում մշակվել է **gհu-1,2-գլիկոլների ստացման կատարելագործված եղանակ**՝ օլեֆիններն օքսիդացնելով պերմանգանատով, օր.

- **gհu-Ցիկլոկտանդիոլ-1,2-ի սինթեզը:** 100 մլ դիքլորմեթանում լուծված 11 գ gհu-ցիկլոկտենին ավելացնում են 100 մլ 40%-անոց NaOH և 1 գ ՏԷԲԱՔ, սառեցնում են 0°C և 2 ժ շատ արագ խառնման պայմաններում փոքր բաժիններով ավելացնում են 15,8 գ **KMnO₄**: Խառնուրդը թողնում են 0°C-ում մեկ գիշեր, այնուհետև մշակում են SO₂-ով՝ MnO₂-ը կապելու համար, ավելացնում են 500 մլ դիէթիլէթեր, անջատում են օրգանական շերտը, ջրայինը լրացուցիչ լուծահանում են եթերով (3×150 մլ): Միացված օրգանական շերտերը չորացնում են MgSO₄-ով, ֆիլտրում, լուծիչը հեռացնում վակուումի տակ, մնացորդը բյուրեղացնում ն-հեպտանից: Ելքը 7,8գ (50%), t_{th}= 76 – 78 °C:

Նման ձևով տրանս-ցիկլոդեցենից ստանում են տրանս-ցիկլոդեկանդիոլ-1,2, իսկ ցիկլոհեքսենից gհu-ցիկլոհեքսանդիոլ-1,2 (ելքն ընդամենը 15%):

2,2-Դիբրոմցիկլոպրոպանկարբոնաթթուների ստացման հարմար եղանակ է 2,2-դիբրոմ-1-վինիլցիկլոպրոպանների օքսիդացումը KMnO₄-ով բենզոլ-ջուր համակարգում ՏԷԲԱՔ-ի կամ ՏԲԱԲ-ի ներկայությամբ:



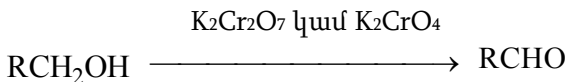
Վերջապես **α-դիոնների** սինթեզի լավ եղանակ է դիքլորմեթան – H₂O – ադոգեն-464 համակարգում ացետիլենների օքսիդացումը KMnO₄-ով:



R,R' (%). Ph,Ph (93); Ph, *is*-Pr (56-81); Ph, *is*-Bu (41); *is*-C₆H₁₃,
is-C₆H₁₃ (54-57); *is*-C₇H₁₅, *is*-C₇H₁₅ (68-80):

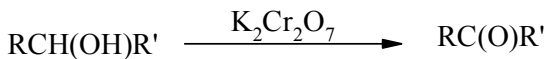
Պարզվել է, որ ՄՖԿ-ի պայմանները **պլիտանի չեն** դի-*is*-օկ-տիլ- և դիբենզիլսուլֆիդների, ինչպես նաև դիբենզիլսուլֆօքսիդի օքսիդացման համար (բացի KMnO₄-ից փորձարկվել են O₂-ը, NaOCl և NaIO₄):

Կալիումի դիքրոմատն արդյունավետ օքսիդիչ է ՄՖԿ-ի պայմաններում սպիրտները մինչև ալդեհիդներ օքսիդացնելու համար: Մշակվել են այս ռեակցիայի իրականացման երեք եղանակներ:



1. Սպիրտն օքսիդացնում են կալիումի դիքրոմատի (**K₂Cr₂O₇**) **հավասարամոլային քանակով** բենզոլում 55°C ջերմաստիճանում ադոգեն 464-ի հավասարամոլային քանակի ներկայությամբ (իոնական զույգերի լուծահանման եղանակ):
2. 25 *մլ* դիքլորմեթանում 10 *մմոլ* սպիրտին ավելացնում են 0,9 *մմոլ* SFU₂U և կարճատև թափահարում են K₂CrO₇-ի **քանակաչափական քանակի հետ** (3,3 *մմոլ*) 25 *մլ* 9 Մ ծծմբական թթվում:
3. Քլորոֆորմում կամ դիքլորմեթանում շատ արագ խառնվող սպիրտի լուծույթին, որը պարունակում է SFU₂U-ի կատալիտիկ քանակներ (0,1 *մմոլ*, սուբստրատի 1 *մմոլ/ին*) -5 – 0°C-ում աստիճանաբար ավելացնում են կալիումի դիքրոմատի (**K₂Cr₂O₇**) **30%-անոց H₂SO₄-ում հազեցած լուծույթի քանակաչափական քանակ** (0,66 *մմոլ* սուբստրատի 1 *մմոլ*-ին):

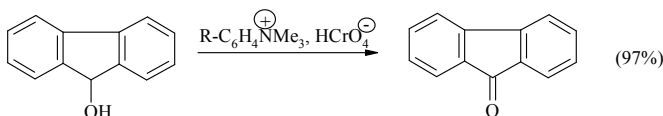
1 և 2 եղանակներն օգտագործվել են նաև երկրորդային սպիրտները մինչև կետոններ օքսիդացնելու համար:



R,R', եղանակը (ելքը, %). Ph, Me, U (80); *ü*-C₆H₁₃, Me, U (33);
F (95); -(CH₂)₅-, F (65); -(CH₂)₈-, U (43);

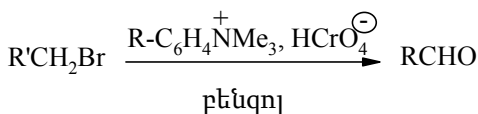
1-ին եղանակը **պիտանի չէ** ալիֆատիկ առաջնային սպիրտների օքսիդացման համար, իսկ 2-րդ եղանակը՝ α, β -չհագեցած սպիրտների համար: Առավել ունիվերսալ է 3-րդ եղանակը, որը կիրառելի է ինչպես ալիֆատիկ (բացի շարքի առաջին անդամներից), այնպես էլ α, β -չհագեցած և բենզիլ սպիրտների համար:

Առաջնային և երկրորդային սպիրտների օքսիդացման համար առաջարկվել է նաև օգտագործել **քրոմատ անիոնը (HCrO₄⁻)**, որը կապված է պոլիմերակապված տրիմեթիլանիլինիումի իոնի հետ: Ռեակցիան կատարում են բենզոլում կամ հեքսանում, օրինակ (R-պոլիմեր).



Նկատվել է, որ **առաջնային բրոմիդները** կարելի է օքսիդացնել մինչև **ալդեհիդներ** հեքսամետապոլում կալիումի քրոմատ (K₂CrO₄) ազդելով՝ դիցիկլոհեքսանո- կամ դիբենզո-18-կրա-ուն-6-ի ներկայությամբ: Այս ճանապարհով, օր.՝ **ֆարնեզիլ բրոմիդն** օքսիդացվել է մինչև **ֆարնեզալ** 80% ելքով, իսկ **գերանիլ բրոմիդը**՝ մինչև **գերանիալ** 82% ելքով:

Բրոմիդներն ալդեհիդների օքսիդացնելու համար պիտանի է **պոլիմերակապված տրիմեթիլանիլինիումի քրոմատը**,



R' (ելքը, %). -C(Me)=CHCO₂H (95); Ph (98); գերանիլ(95):

Կարելի է օգտագործել նաև **քլորիդները**, օր.՝ **բենզիլ քլորիդն** այդ համակարգում օքսիդանում է մինչև **բենզալդեհիդ** 95% ելքով:

Օքսիդանում են նաև **երկրորդային բրոմիդները**. դի-**ֆենիլմեթիլբրոմիդից** ստացվել է **բենզոֆենոն** (ելքը 95%), իսկ **9-բրոմֆլուորենից ֆլուորենոն-9** (97%):

Առաջնային և երկրորդային սպիրտները համապատասխանաբար մինչև ալդեհիդներ և կետոններ օքսիդացնելու համար առաջարկվել է օգտագործել քրոմի (VI) օքսիդի (CrO_3) **կոմպլեքսները չորրորդային ամոնիումային աղերի հետ**: Այդ կոմպլեքսները **լուծելի են դիքլորմեթանում** և օքսիդացման համար կարելի է օգտագործել քրոմի (VI) օքսիդի (CrO_3) **կատալիտիկ քանակներ**: Ռեակցիայի տևողությունը կազմում է 5 թույլից մինչև 2 ժամ: Այդ եղանակով են ստացվել **օկտանոն-2-ը** (ելքը 70–95%) **օկտանոլ-2-ից**, **դարչնալդեհիդը** (ելքը 85%) **դարչնային սպիրտից**, **օկտանալը** (ելքը 65%) **օկտանոլ-1-ից** և այլն:

Սպիրտները և ամինները մինչև կարբոնիլային միացություններ օքսիդացնելու արդյունավետ օքսիդիչ է ՄՖԿ-ի պայմաններում **հիպոքլորիտ իոնը** (ClO^-): Եղանակն օգտագործվել է **արիլկարբինոլները** և **ալիցիկլիկ սպիրտները կարբոնիլային միացությունների**, ինչպես նաև **երկրորդային ամինները կետոնների** փոխարկելու համար:



R (ելքը, %). Ph (76); 2-MeOC₆H₄ (47); 4-MeOC₆H₄ (79);
4-ClC₆H₄ (82):



R, R' (ելքը, %). Ph (82); -(CH₂)₆- (89):

Փոխարկման եղանակը

- ***ψ*-Տոլուիլային ալդեհիդի ստացումը:** 25 մլ դիքլորմեթանում 1,25գ *ψ*-մեթիլբենզիլսպիրտի և 0,18 գ SFUՀՄ-ի լուծույթին ավելացնում են 25 մլ 10%-անոց NaClO (2,95 գ): Ռեակցիոն խառնուրդը խառնում են 24°C-ում, հսկելով ռեակցիայի ընթացքը ԳՀՔ-ի եղանակով: 135 րոպե հետո սպիրտը փոխարկվում է 90%-ով: Ելքը 85% (ըստ ԳՀՔ):

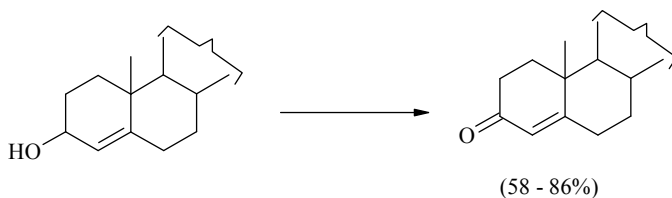
Բացի դիքլորմեթանից՝ որպես լուծիչ կարելի է օգտագործել **բենզոլը, CCl₄-ը, CHCl₃-ը և էթիլացետատը:** Վերջինս հատկապես նպատակահարմար է **ամիններն** օքսիդացնելու համար: Միջանկյալ առաջացող **N-քլորամինները** կարելի է հիդրոլիզել մինչև կետոններ կամ օգտագործել այլ ռեակցիաներում:

N-քլորամինների և նրանց հիման վրա այլ միացությունների պատրաստման միջֆազային եղանակը գերազանցում է այդ նպատակով օգտագործվող բոլոր այլ եղանակները: **α-Դիրքում ջրածնի ատոմներ պարունակող ամինների դեպքում** ստացվում են ոչ թե կարբոնիլային միացություններ, այլ նիտրիլներ:

ՄՖԿ-ի պայմաններում **արենների օքսիդացումը** բերում է **արենների օքսիդների**՝ 10–90% ելքերով:

Ջուր – NaClO – SFUՀՄ (կամ ՏԷԲՄՔ) համակարգն օգտագործվել է **հիդրոխինոնների** (20°C) և **պիրոկատեխինների** (–10 ÷ –5°C) օքսիդացման համար՝ համապատասխան **խինոնների** (ելքերը 70–90%):

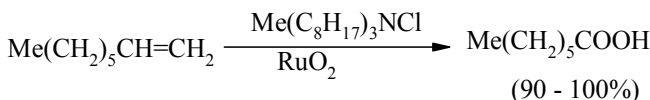
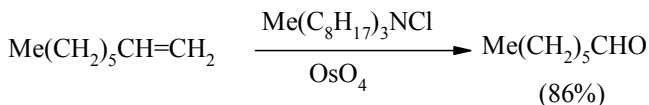
Ալիլային տիպի երկրորդային ստերոիդային սպիրտների օքսիդացման համար օգտագործվել է **H₂IO₆-ը** բենզոլ – ջուր համակարգում 2,3-դիքլոր-5,6-դիցիանոբենզոխինոնի ներկայությամբ:



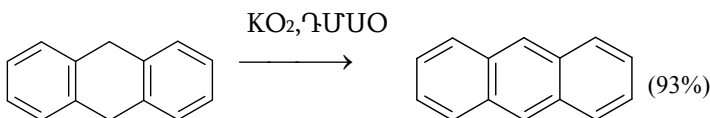
Նույն համակարգում մինչև կետոններ են օքսիդանում ալիլային սպիրտների եթերները:



Ալիկվատ 336-ի և համակատալիզատորի (OsO_4 , RuO_2 և այլն) ներկայությամբ բենզոլ – ջուր համակարգում HIO_4 -ն օքսիդացնում է 1-ալկենները մինչև ալդեհիդներ կամ թթուներ:



Գերօքսիդների աղերը, օր.՝ կալիումի գերօքսիդը, լուծելի չեն ոչ բենոային միջավայրում, իսկ հիդրօքսիլ պարունակող միջավայրերում **անկայուն են**: KO_2 մի քիչ լուծվում է երկբենոապրոտոն լուծիչներում, օրինակ, ԴՄՍՕ -ում: Դրա հետևանքով մինչև ՄՖԿ եղանակի ստեղծվելը KO_2 -ն օրգանական սինթեզում գրեթե չի կիրառվել: Հետագայում պարզվել է, որ կրաուն – եթերների ներկայությամբ հնարավոր է KO_2 -ի սոլյուբիլացումը ԴՄՍՕ -ում, բենզոլում, SZՖ -ում, ԴՄՖԱ -ում, դիմերօքսիէթանում և դիէթիլէթերում: Այդ պահից սկսվել է նրա սինթետիկ օգտագործման ճանապարհների որոնումը: Ներկայումս պարզվել է, որ KO_2 -ը կարող է կիրառվել **9,10-դիհիդրոանտրացենն անտրացենի** օքսիդացնելու համար՝ ԴՄՍՕ -ում 18-կրաուն-6-ի ներկայությամբ:

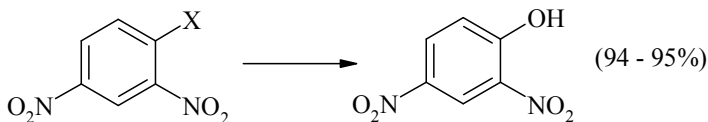


9,10-դիհիդրոանտրացեն

անտրացեն

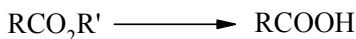
Ալկիլ- կամ բենզիլհալոգենիդների օքսիդացումը նույն պայմաններում բերում է **սպիրտների** (ելքերը 41–75%) առաջացման:

3-Բրոմֆինոլինից ստանում են 3-հիդրօքսիֆինոլին 63% ելքով: 2,4-Դինիտրոֆենիլհալոգենիդները և 2- կամ 4-նիտրոֆենիլբրոմիդները հեշտ օքսիդանում են KO_2 -ով բենզոլում ցիկլոհեքսանո-18-կրաուն-6 -ի ներկայությամբ՝ **համապատասխան ֆենոլների** առաջացմամբ.



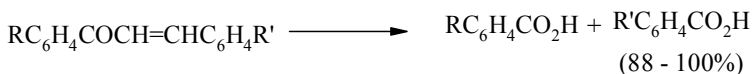
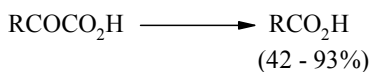
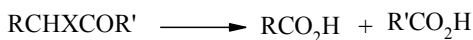
Առաջնային և երկրորդային ալկիլբրոմիդները, մեզիլատները և տոզիլատները բենզոլում KO_2 ազդելիս վերածվում են **դիալկիլ-պերօքսիդների** (ելքերը 42–77%), և փոքր քանակներով առաջացնում են **սպիրտներ** և **օլեֆիններ** (դիցիկլոհեքսանո-18-կրաուն-6 -ի ներկայությամբ):

18-Կրաուն-6-ի ներկայությամբ **էսթերները** KO_2 -ի ազդեցությամբ վերածվում են **թթուների** (ջրով մշակելուց հետո).

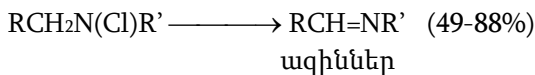


Ռեակցիան ընթանում է ացիլ-Օ կապի խզումով: Դա հաստատվել է նրանով, որ KO_2 -ի հետ (R)-(օկտիլ-2)ացետատի փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է (R)-օկտանոլ-2 (կոնֆիգուրացիայի պահպանումը 99%):

α -Կետո-, α -հիդրօքսի- և α -հալոգենկետոնները, էսթերները կամ **թթուները** KO_2 -ով **ճեղքվում** են (բենզոլ, 18-կրաուն-6), առաջացնելով **թթուներ**:

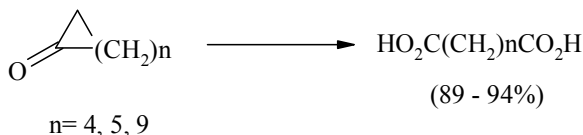


N-Տեղակալված N-քլորամինները փոխազդում են KO_2 -ի հետ երբեքում 18-կրատուն-6-ի ներկայությամբ, առաջացնելով ազիններ:

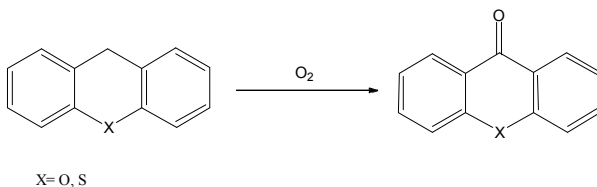


$\text{R}=\text{Alk}, \text{Ph}; \text{R}'=\text{Alk}, \text{PhCH}_2$:

Մշակվել է թթուների առաջացմամբ կետոնների ճեղքման հարմար եղանակ KO_2 -ի ազդեցությամբ բենզոլում կամ բենզոլ-ջուր համակարգում ալիկվատ-336-ի ներկայությամբ: Եղանակը հատկապես հարմար է ցիկլիկ կետոններից α,ω -դիկարբոնաթթուների ստացման համար: Կետոնները, որոնք α -դիքրում չեն պարունակում ջրածնի ատոմ, չեն օքսիդանում KO_2 -ով:



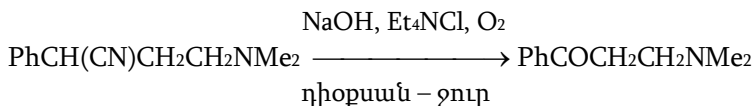
ՄՖԿ-ն օգտագործվել է և այլ օքսիդացման ռեակցիաներում: Այսպես, ալիկվատ 336-ի ներկայությամբ **ֆլուորենն օքսիդանում է օդի թթվածնով** բենզոլ-ջուր- NaOH համակարգում, առաջաց-



նելով քանակական ելքով **ֆլուորենոն**: Նման ձևով է ընթանում **9-օքսա-** կամ **9-թիադիփիդրոանտրացենների** օքսիդացումը՝ համապատասխանաբար 84 և 99% ելքերով:

Այս պայմաններում խոսքը գնում է **անիոնների օքսիդացման մասին**, որոնք ծնվել են ՄՖԿ-ի պայմաններում: Նման

պայմաններում ակտիվացված նիտրիլներից ծնված անիոնները վերածվում են **կետոնների**, օր.՝



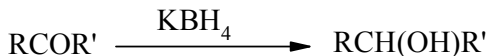
Ինչպես երևում է ասվածից, ՄՖԿ-ը մի շարք դեպքերում կարող է հաջողությամբ կիրառվել օքսիդացման շատ ռեակցիաների համար՝ սովորական և հատուկ ռեագենտներով: Հատկապես հետաքրքիր է և հեռանկարային ՄՖԿ-ի կիրառումն օրգանական միացությունների օքսիդացման համար կալիումի պերմանգանատով (“մորու գույնի բենզոլ”) և կալիումի դիքրոմատով (“նարնջագույն բենզոլ”):

4. Վերականգնման ռեակցիաներ

Վերականգնման ռեակցիաներում ՄՖԿ-ն ունի սահմանափակ կիրառություն: **Այլումոհիդրիդները**, որոնք մեծ կիրառություն ունեցող վերականգնման շատ տարածված ագենտներ են, **քայքայվում են ջրով**, իսկ **նատրիումի և կալիումի բորհիդրիդները** լավ լուծվում են և կարող են օգտագործվել սպիրտային լուծույթներում, որոնցում լուծելի են շատ օրգանական սուրստրատներ: Սակայն որոշ հատուկ դեպքերում ՄՖԿ-ի եղանակը կարող է լինել հետաքրքիր և ունենալ առավելություններ համեմատած սովորական եղանակների հետ: Դրանք **կալիումի և նատրիումի բորհիդրիդներով ասիմետրիկ վերականգնումն** է՝ միջֆազային տեղափոխման ասիմետրիկ կատալիզատորների՝ (*S*)-*N*-մեթիլ-*N*-դոդեցիլ- կամ *N*-մեթիլ-*N*-հեքսադեցիլէֆեդրինիումի՝ բրոմիդի, (*-*)/(*R*)-*N*-դոդեցիլ-*N,N*-դիմեթիլամիֆետամինիումի* բրոմիդի և այլն ներկայությամբ: Այս ճանապարհով **1,2-դիքլորէթան – ջուր – NaBH₄ – կատալիզատոր** (*N*-դոդեցիլ-*N*-մեթիլէֆեդրինիումի բրոմիդ) համակարգում **ացետոֆենոնը**

* Ամիֆետամին – (±)-1-ֆենիլպրոպան-2-ամին $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{CH}_3$

վերականգնելիս ստացվել է **1-ֆենիլէթանոլ** (օպտիկական ելքը 39%), իսկ **4-մեթիլպենտանոն-2-ից՝ 4-մեթիլպենտանոլ-2** (օպտիկական ելքը 1,71-4,55%): Մի շարք կետոնների վերականգնումը **KBH₄** *N*-դոդեցիլ-*N*-մեթիլէֆեդրինիումի բրոմիդի ներկայությամբ բարձր ելքերով բերում է համապատասխան սպիրտների ստացմանը.



R, R' (ելքը, %). *is*-C₆H₁₁, Me (100); *hqn*-Pr, *hqn*-Pr (86); PhCH₂, PhCH₂ (100); Ph, Me (97); Ph, Et (100); Ph, Ph (100); 4-ClC₆H₄, H (95); Ph, H (95); 4-*terp*-բուրիլ-ցիկլոհեքսանոն (100; տրանս : ցիս = 85:15):

Սակայն օկտանոն-2-ը, պրոպիոֆենոնը և ացետոֆենոնը վերականգնելիս չի նկատվել օպտիկական ինդուկցիա: **Ալդեհիդների** վերականգնումն իրականացվել է 0°C -ում, իսկ **կետոններինը՝** 25°C-ում:

Նկարագրվել է նաև **նատրիումի բորհիդրիդով վերականգնումը** բենզոլ – ջուր – (-)-*N*-դոդեցիլ-*N*-մեթիլէֆեդրինիումի բրոմիդ համակարգում 0°C -ում:

Նկարագրվել է **ածխածին – ածխածին կրկնակի կապի հիդրումը** բենզոլ – ջուր – NaOH – SEFUSE համակարգում K₃[Co(CN)₅H]-ի ներկայությամբ:

- **2-Մեթիլբութեն-2-ի սինթեզը:** H₂-ի մթնոլորտում 2,2 *մոլ* կատալիզատորը (CN⁻ : Co = 5,2) ավելացնում են 40 *մլ* ջրին, որը պարունակում է 2,2 *մոլ* NaOH և 2,2 *մոլ* SEFUSE, ավելացնում են 20 *մլ* բենզոլ և 5 *մոլ* իզոպրեն: Հիդրում են՝ ռեակցիայի ընթացքը վերահսկելով ԳՀՔ-ի օգնությամբ: Ռեակցիան ավարտվում է 12 ժամ հետո: Ելքը 87%:

Առանց SEFUSE-ի ռեակցիան ընթանում է շատ դանդաղ՝ **2-մեթիլբութեն-1-ի և 3-մեթիլբութանի առաջացմամբ:**

Նմանօրինակ պայմաններում **պենտադիեն-1,3-ը** տալիս է *տրանս*-պենտեն-2 (եւքը 80%), 2,3-դիմերիլբութադիեն-1,3-ը՝ 2,3-դիմերիլբութեն-2-ի (80%) և 2,3-դիմերիլբութեն-1-ի (20%) խառնուրդ:

Հաջող է ընթանում նաև **α,β -չհագեցած կարբոնիլային միացությունների** հիդրումը՝ **հագեցած կարբոնիլային միացությունների առաջացմամբ**: Այսպես, ստացվել են բութանոն-2 (եւքը 60%) բութեն-3-ոն-2-ից, 3-մերիլբութանոն-2 (85%) 3-մերիլբութեն-3-ոն-2-ից, կարազալդեհիդը (եւքն ընդամենը 20% է պոլիմերման պատճառով) կրոտոնային ալդեհիդից, մենթեն-8-ոն-2 (*տրանս-ցիս* իզոմերների խառնուրդ 6 : 1 հարաբերությամբ)՝ մենթադիեն-1,8-ոն-2-ից:

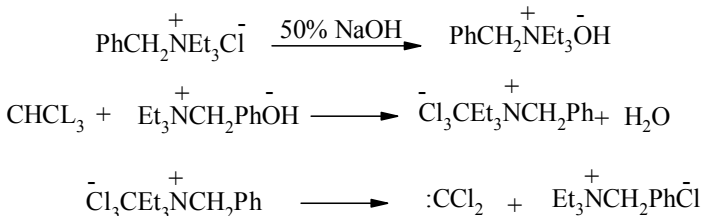
Այսպիսով, ՄՖԿ կարող է օգտագործվել ինչպես հիդրիդներով, այնպես էլ մաքուր կատալիտիկ վերականգնման համար:

5. Դիհալոկարբենների միացումը

Դիհալոկարբեններով ցիկլոպրոպանացումը ոչ միայն հանդիսանում է ցիկլոպրոպանային օդակի սինթեզի լավագույն եղանակներից մեկը, այլ նաև թույլ է տալիս ստանալ ինչպես **մոնոհալոգենցիկլոպրոպաններ**, այնպես էլ **ցիկլոպրոպաններ**, որոնք օդակում չեն պարունակում հալոգենի ատոմ: Հարկ է նշել, որ ցիկլոպրոպանները հետաքրքրություն են ներկայացնում և որպես նպատակային վերջանյութեր, և որպես գերազանց սինտոններ (միջանկյալ նյութեր) մեծ թվով տարաբնույթ ցիկլիկ և ալիֆատիկ միացությունների ստացման համար, որոնք քիչ մատչելի են այլ ճանապարհներով: **Դիհալոգենցիկլոպրոպանացման եղանակը** հատկապես բուռն զարգացում է ապրել XX դարի 70-ական թվականներից սկսած, երբ դիհալոկարբենների ծնման համար առաջարկվել է օգտագործել **կծու նատրիումի խիտ լուծույթների ազդեցությունը տրիհալոգենմեթանների վրա՝ ՏԷԲՄԶ-ի**, ինչպես նաև **կրաուն-էթերների** կամ այլ **չորրորդային ամոնիումային կամ ֆոսֆոնիումային աղերի ներկայությամբ (Մակոշայի եղանակ)**: Դիհալոկարբենների ծնման այդ միջֆազային եղանակները ներկայումս գործնականորեն դուրս են

մղել մյուս եղանակները և դարձրել են **դիքլորկարբենն (և այլ դիհալոկարբեններն)** առավել մատչելի, համեմատած այլ հայտնի ցիկլոպրոպանացնող ագենտների հետ:

Առաջարկվել է երկֆազ համակարգում տետրաալկիլամոնիումի աղերով **դիհալոկարբենների առաջացման կատալիզի մեխանիզմը**.



Այս մեխանիզմը հաստատվում է հետևյալ հանգամանքով. երբ դիքլորկարբենը ծնվում է էլեկտրոնակցեպտոր տեղակալիչներ պարունակող օլեֆինի ներկայությամբ, հաճախ նկատվում է **տրիքլորմեթիլ անիոնի միացում**, որն առաջանում է ռեակցիայի երկրորդ փուլում:

Ինչ վերաբերում է ՄՖԿ-ի պայմաններում ծնված **դիհալոկարբենների միացման մեխանիզմին**, ապա բազմաթիվ հետազոտությունների արդյունքում, որոնք հիմնականում կատարվել են չհագեցած ածխաջրածինների վրա, երկու փաստ է հաստատվել.

1. Դիհալոկարբենների միացումը օլեֆիններին ընթանում է ստերեոսպեցիֆիկ, որպես **ցիս-միացում**:
2. Դիհալոկարբեններն այդ ռեակցիայում իրենց պահում են ինչպես **էլեկտրոֆիլ ռեագենտներ**: Այստեղից հետևում է, որ դիհալոկարբենները գտնվում են **սինգլետ վիճակում, այսինքն՝ կարբենում 2 ազատ էլեկտրոններն ունեն հակառակ սպիններ**:

Այժմ դիտարկենք դիհալոկարբենների սինթետիկ կիրառությունը տարբեր դասերի միացությունների դիհալոգենցիկլոպրոպանացման համար:

Չհազեցած ածխաջրածինների դիհալոգենցիկլոպրոպանագումը

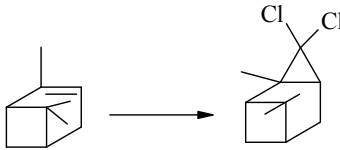
Գոյություն ունեն **դիհալոկարբենների ծնման մի քանի եղանակներ**, որոնք մշակվել են հիմնականում **դիքլորկարբենի օրինակի վրա**: Նրանցից ամենակարևորը և ամենապարզը *Մակոնշայի* եղանակն է՝ դիքլորկարբենի ծնումը քլորոֆորմից NaOH-ի 50%-անոց լուծույթ ազդեցությամբ ՏԷԲԱՔ-ի կատալիտիկ քանակների և ալկենի ներկայությամբ:

- **1-ֆենիլ-2,2-դիքլորցիկլոպրոպանի ստացումը**: 12 գ քլորոֆորմի, 20 մլ 50%-անոց NaOH, 0,4 գ ՏԷԲԱՔ-ի և **10,4 գ ստիրոլի** խառնուրդը խառնում են 4 ժ 40°C-ում, նուրացնում են ջրով, անջատում օրգանական շերտը և թորում: Ելքը 15 գ (80%):

Նման ձևով ստանում են 1,2,2-տրիմեթիլ-3,3-դիքլորցիկլոպրոպան **տրիմեթիլէթիլենից** (ելքը 60%), 7,7-դիքլորբիցիկլո[4,1,0]հեպտան **ցիկլոհեքսենից** (72%) և այլն:

Դիքլորկարբենի ծնման **մեկ այլ եղանակ է քլորոֆորմում** լավ մանրացված **նատրիումի տրիքլորացետատի փոխազդեցությունը ալկենի և 5–10% (մոլ) տետրա-ն-հեպտիլ-ամոնիումի բրոմիդի, ալիլվատ-336-ի, ՏԲԱՀՄ-ի կամ ՏԷԲԱՔ-ի ներկայությամբ**: Այս տարբերակը վերաբերում է պինդ – հեղուկ համակարգին: Այս ճանապարհով են ստացվել 7,7-բիցիկլո[4,1,0]հեպտանը (57%), 9,9-դիքլորբիցիկլո[6,1,0]նոնանը (ելքը 73%), 6,6-դիքլորբիցիկլո[3,1,0]հեքսանը (ելքը 16%) և այլն: Այս եղանակը թույլ է տալիս **դիքլորկարբեն ստանալ չեզոք պայմաններում** և կարող է օգտագործվել ալկալիների նկատմամբ զգայուն միացությունների կամ *Մակոնշայի* առաջարկած պայմաններում չռեակցող միացությունների, օր.՝ տրիքլորէթիլենի դիքլորցիկլոպրոպանացման համար:

Դիքլորկարբենի ծնման ևս մի եղանակ է իրականացվում պինդ – հեղուկ համակարգում: Նրա օգնությամբ իրականացվել է α -պինենի դիքլորցիկլոպրոպանացումը:



- **α-Պինենի դիբրոքհիկտպրոպանացումը:** 100 մլ քլորոֆորմը, 20,4 գ α-պինենը, **20 գ փոշի NaOH** և **0,3 գ ՏԷԲԱԲ-ը** խառնում են 15 րոպե, սառեցնում են սառույցով, նստվածքը ֆիլտրում են, լվանում 100 մլ քլորոֆորմով, բյուրեղացնում մեթանոլից: Ելքը 20,3 գ, t_{th} 64–65°C:

Բացի չորրորդային ամոնիումային աղերից, դիբրոքլարբենի ծնման համար կարելի է օգտագործել **նաև կրատուն-եթերները**, օրինակ, դիբենզո-18-կրատուն-6:

- **7,7-Դիբրոքլարանի սինթեզը:** 6,1 գ ցիկլոհեքսենը, 40 մլ 50%-անոց NaOH-ը, 20 մլ քլորոֆորմը և 0,1 գ դիբենզո-18-կրատուն-6-ը խառնում են 9 ժամ 40°C-ում, լցնում են ջրի մեջ, օրգանական շերտը բաժանում, չորացնում և թորում: Ելքը 10 գ (61%), $t_{\text{եռ.}} = 70^{\circ}/_{8\text{մմ ս.ս.}}$, n_D^{20} 1,5088:

Առավել հաճախ օգտագործվում է *Մակոշայի* եղանակը:

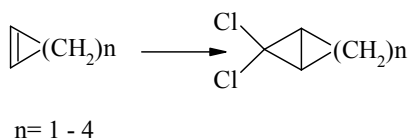
Դիհալոկարբենների ծնման **այս չորս եղանակներն** օգտագործում են նաև մյուս դիհալոկարբենների՝ դիբրոմկարբենի, դիյոդկարբենի, ֆտորքլորկարբենի, բրոմֆտորկարբենի, յոդֆտորկարբենի, բրոմքլորկարբենի և յոդքլորկարբենի անջատման համար:

Դիբրոկարբենի հետ փոխազդում են **տարբեր ալկեններ**՝ բուտեն-2, հեքսեն-1, 3-մեթիլբուտեն-2, 3,3-դիմեթիլբուտեն-1: Համապատասխան դիբրոքհիկտպրոպաններ առաջանում են բարձր ելքերով (60–97%): Եվ միայն տարածականորեն դժվարամատչելի **3,3-դիմեթիլբուտեն-1 –ի** դեպքում ելքը նվազում է մինչև 33%:

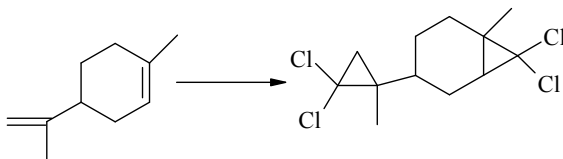
Ֆենիլէթիլենը (ստիրոլը) լավ ռեակցում է *Մակոշայի* առաջարկած պայմաններում առաջացնելով 1-ֆենիլ-2,2-դիբրոքհիկտպրոպան 80–95% ելքերով: 1,2-Դիֆենիլէթիլենը (ստիրենը), որը

չի ռեակցում քլորոֆորմ – *երր*-BuOK համակարգում, *Մակոշայի* ռեագենտի հետ առաջացնում է 1,2-դիֆենիլ-3,3-դիքլոր-ցիկլոպրոպան 96% ելքով: Նմանապես լավ են ընթանում և այլ քիչ ռեակցիոնունակ ֆենիլ տեղակալված էթիլենների փոխարկումները: Տետրաֆենիլէթիլենը չի ռեակցում միջֆազային պայմաններում:

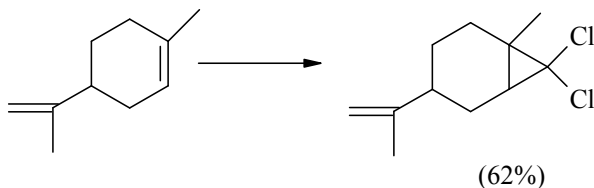
Հարթ է ընթանում ռեակցիան **ցիկլիկ մոնոլեֆինների հետ**, այնպիսին, ինչպիսիք են **ցիկլոհեքսենը, ցիկլոհեպտենը, α-պինենը, ցիկլոպենտենը**: Դիքլորպրոպանացման արգասիքների ելքերը հասնում են 80–98%:



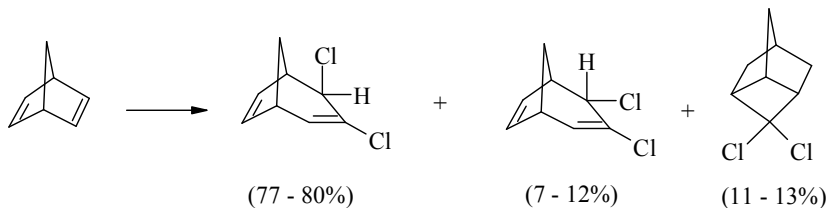
Ե՛վ ցիկլում, և՛ կողմնակի շղթայում գուգորդված կրկնակի կապեր պարունակող ցիկլոալիֆատիկ դիենների ցիկլոպրոպանացումն ընթանում է ըստ երկու կրկնակի կապերի, ինչպես օրինակ՝ լիմոնենի դեպքում:



Մակայն, եթե SEAC-ի փոխարեն օգտագործվի **բենզիլ(β-հիդրօքսիէթիլ)դիմեթիլամոնիումի քլորիդը**, ապա ռեակցիան կարելի է տանել ըստ լիմոնենի ցիկլի կրկնակի կապի հաշվին:

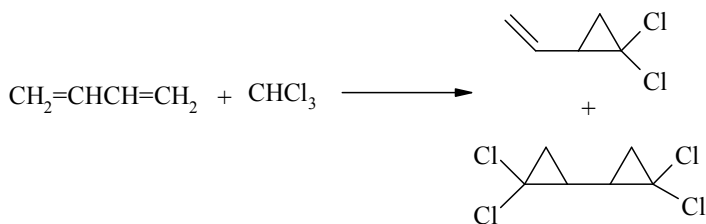


Բավական մանրամասն է ուսումնասիրվել Մակոշայի եղանակով ծնված դիքլորկարբենի միացումը **նորբորնադիենին**, տարածականորեն դժվարամատչելի ոչ զուգորդված դիենին: Պարզվել է, որ ռեակցիան ընթանում է **երեք արգասիքների** առաջացմամբ, որոնք ստացվում են սկզբում առաջացող մոնոարգասիքների վերախմբավորման հաշվին:

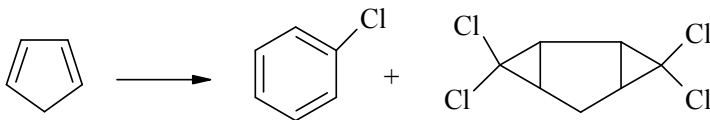


նորբորնադիեն

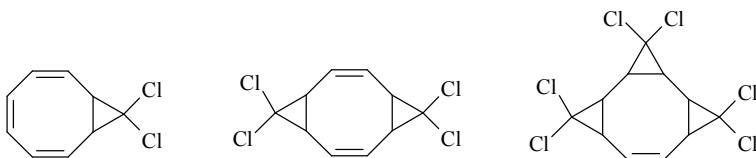
Դիքլորկարբենը բավական հեշտ է միանում **զուգորդված դիեններին** և **պոլիեններին**: Այսպես, կախված ռեագենտների հարաբերությունից **բութադիեն-1,3-ից Մակոշայի** պայմաններում կարելի է ստանալ կամ **մոնո-** կամ էլ **բիս-միացման արգասիք**: Բութադիեն : քլորոֆորմ 2 : 1 հարաբերության դեպքում առաջանում է 42% մոնո- և 6% դիմիացման արգասիք, իսկ 1:2 հարաբերության դեպքում՝ 13% մոնո- և 38% դիմիացման արգասիք:



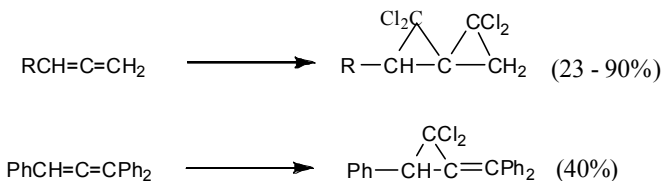
Ցիկլոպենտադիենը Մակոշայի պայմաններում առաջացնում է ինչպես քլորբենզոլ, այնպես էլ բիսմիացման արգասիք (ելքը 10%).



Ցիկլոկտատետրաենն առաջացնում է 9,9-դիքլորցիկլո-
[6.1.0]տոնատրիեն-2,4,6 24% ելքով և քիս-միացման արգասիքը
16% ելքով, իսկ որոշակի պայմաններում կարող է առաջանալ **3**
կրկնակի կապերի դիքլորցիկլոպրոպանագման արգասիքը:



ՄՖԿ-ի պայմաններում **ալեններից** ստացվել է դիքլորցիկլո-
պրոպանների շարք: Ալկիլալեններից, ինչպես նաև ալենից առա-
ջանում են գլխավորապես **քիս-միացման արգասիքներ**, սակայն
1,1-դիմերիլ- և տրիֆենիլալենների դեպքում ռեակցիան հնարա-
վոր է կանգնեցնել **մոնոմիացման արգասիքի** ստացման փուլում:



Վինիլացետիլենները փոխազդում են դիքլորկարբենի հետ
ըստ կրկնակի կապերի, եռակի կապի պահպանմամբ:

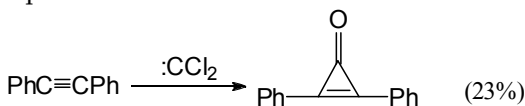


2,5-դիմերիլհեքսադիեն-1,5-ին-3

Եթե դիենինի մոլեկուլում կրկնակի կապերից մեկը մտնում
է **ցիկլի մեջ**, ապա դիքլորկարբենի հետ ռեակցիան բերում է

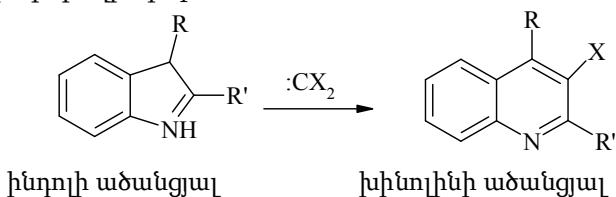
միայն մոնոմիացման արգասիքի առաջացմանը ըստ ցիկլում եղած կրկնակի կապի:

Ացետիլենները, օր.՝ **տոլանը**, փոխազդում են դիքլորկարբենի հետ ՄՖԿ-ի պայմաններում **ցիկլոպրոպենոնների** առաջացմամբ:

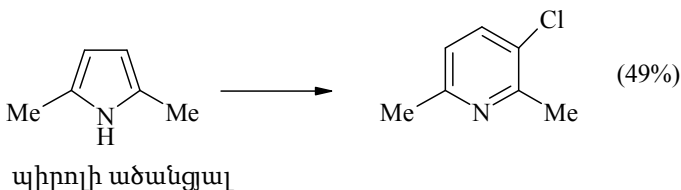


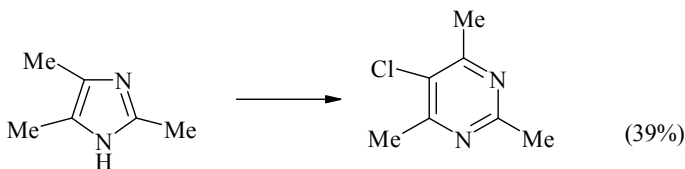
Նշենք նաև որ **բացի միացման ռեակցիաներից**, որոշ դեպքերում դիքլորկարբենը կարող է ռեակցել **օդակի մեծացմամբ**: Այսպես, *Մակոնշայի* առաջարկած սովորական պայմաններում դիքլորկարբենը փոխազդում է **նավթալինի** և **անտրացենի** հետ առաջացնելով ցիկլի մեծացման արգասիքներ, և միայն **ֆենանտրենից** կարելի է ստանալ դիքլորկարբենի նորմալ միացման արգասիք 9,10-կապին:

Դիքլորկարբենի **օդակների մեջ ներդրվելու և դրանք մեծացնելու** ունակությունն ընկած է **ինդոլից** 3-հալոգենիսինոլինների սինթեզի հիմքում:



Եղանակը տարածվել է նաև **պիրոլից** քլորտեղակալված պիրիդիններ և **իմիդազոլներից** քլորտեղակալված պիրիմիդիններ ստանալու համար:

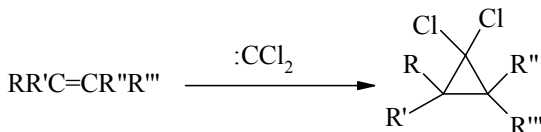




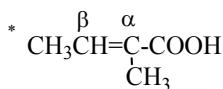
խմիդագուլի ածանցյալ

Ֆունկցիոնալ տեղակալված ալկենների դիհալոգենցիկլոպրոպանացումը

Դիքլորկարբենը և մյուս դիհալոկարբեններն ունեն վառ արտահայտված **էլեկտրոֆիլ բնույթ**, այդ պատճառով ալկենները, որոնք կրկնակի կապի մոտ ունեն էլեկտրոնոակցեպտոր տեղակալիչներ, **դժվար են մասնակցում միացման ռեակցիաներին**: Սովորաբար այդպիսի ալկենների վրա դիքլոր- կամ դիբրոմ- կարբեն ազդելիս տեղի է ունենում տրիհալոգենացետատ-իոնի միացում: Կրկնակի կապի ակտիվացումը՝ **ակցեպտորի նկատմամբ α -դիբրոմ մեթիլ խմբի** ներմուծմամբ, թույլ է տալիս դիհալոկարբենների հետ ռեակցիայի մեջ մտցնել էլեկտրոն-ակցեպտոր տեղակալիչներով ալկեններ, օր.՝ **մեթակրիլանիտ-րիլը, էթիլմեթակրիլատը և թիզլինաթթվի*** մեթիլէսթերը փոխազդում են դիքլորկարբենի հետ ՄՖԿ-ի պայմաններում՝ առաջացնելով համապատասխան դիքլորցիկլոպրոպաններ:

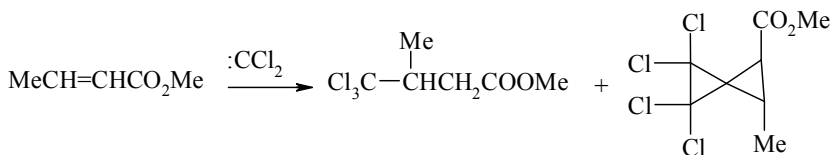


R,R',R'',R''' (եկը, %). H,H,Me,CN (42; 13% 2-մեթիլ-4,4,4-տրիքլորբուրիոնիտրիլ); H,H,Me,CO₂Me (85); H,Me,Me, CO₂Me (69, *ghu*-իզոմեր):



թիզլինաթթու, α,β -դիմեթիլակրիլաթթու

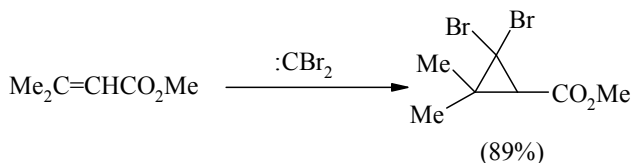
Ակցեպտորի նկատմամբ β -դիրքում մեթիլ- կամ ֆենիլ- խմբի առկայության դեպքում ռեակցիան դժվար է ընթանում: Այսպես, դարչնաթթվի մեթիլ էսթերից առաջանում է 1-մեթ- օքսիկարբոնիլ-4,4,5,5-տետրաքլոր-տրանս-2-ֆենիլ-սպիրո[2.2]- պենտան (ելքը 45%), իսկ β,β -դիմեթիլակրիլաթթվի մեթիլ- էսթերից՝ 1-մեթօքսիկարբոնիլ-2,2-դիմեթիլ-4,4,5,5-տետրաքլոր- սպիրո[2.2]պենտան (ելքը 35%): Կրոտոնաթթվի մեթիլէսթերից բացի սպիրո[2.2]պենտանի ածանցյալից (ելքը 14%) առաջացել է նաև 3-(տրիքլորմեթիլ)-կարագաթթվի մեթիլէսթերը (ելքը 10%):



կրոտոնաթթվի մեթիլէսթեր

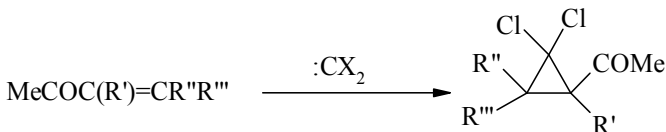
Ավելի պակաս էլեկտրոֆիլ դիբրոմկարբենը, ծնված Մակո- շայի պայմաններում, ավելի ակտիվ է ռեակցում էլեկտրոն- ակցեպտոր խմբեր պարունակող ալկենների հետ: Այսպես, β,β - դիմեթիլակրիլաթթվի մեթիլէսթերը բրոմոֆորմի և 50%-անոց NaOH-ի ազդեցությամբ SE₂ՄՔ-ի ներկայությամբ առաջացնում է 2,2-դիբրոմ-3,3-դիմեթիլ-1-մեթօքսիկարբոնիլցիկլոպրոպան:

Նման պայմաններում α,β -չհագեցած կետոններից առաջա- նում են 1-ացիլ-2,2-դիբրոմցիկլոպրոպաններ: Մանրամասն ուսումնասիրվել է նաև ռեակցիան տարբեր α,β -չհագեցած կե- տոնների և դիքլորկարբենի միջև: Հաստատվել է, որ բոլոր α -



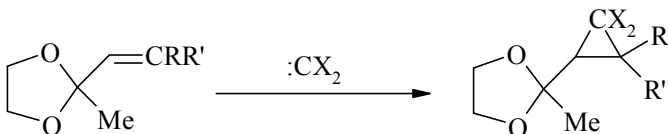
ալկիլվինիլ-մեթիլկետոնները, բացառությամբ 3-մեթիլբութեն-3- ոն-2 -ի, ինչպես նաև բոլոր 3,4-դիալկիլ- կամ 2,3,3-տրիալկիլ- բութենոն-2-ները հեշտությամբ փոխազդում են դիքլոր- և դի-

բրոմկարբենի հետ՝ առաջացնելով համապատասխան **ացիլ-դիհալոգենցիկլոպրոպաններ**.

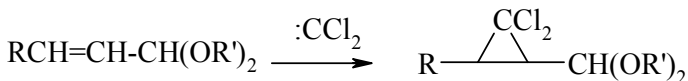


Ցիկլոպրոպանների ելքը, որպես կանոն, բարձր է դիբրոմկարբեն օգտագործելիս, բացառությամբ այն դեպքերի, երբ մեծանում են տարածական դժվարությունները:

α -Դիբրոմ ալկիլ խմբեր չպարունակող չհագեցած կետոնների վրա հալոգենկարբեններ ազդելիս չեն ստացվել բավարարողունքներ, **սակայն այդ կետոնները կարելի է ռեակցիայի մեջ մտցնել դիօքսոլանների տեսքով**.

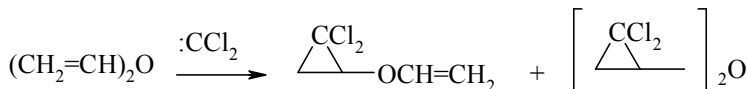


Ացետալային պաշտպանությունն անհրաժեշտ է նաև այն ալդեհիդների համար, որոնք **պոլիմերվում են դիբրոմկարբենի ազդեցությամբ**: Սակայն *Մակոշայի* առաջարկած ստանդարտ պայմաններում քլորոֆորմի և 50%-անոց NaOH-ի հավասարամոլային քանակների կամ նույնիսկ կրկնակի ավելցուկի դեպքում ֆորմիլ-ցիկլոպրոպանների ացետալների (օր.՝ կրոտոնային կամ վինիլքացախաթթվական ալդեհիդների դիէթիլացետալների) ելքերը շատ ցածր են (21-23%), իսկ որոշ դեպքերում՝ ացետալներն ընդհանրապես չեն ռեակցում: Միայն քլորոֆորմի և 50%-անոց NaOH-ի ավելցուկի **մինչև քառապատիկ** մեծացումը թույլ է տվել ացետալների ելքը զգալիորեն բարձրացնել և ռեակցիայի մեջ մտցնել **գլուտալոնային դիալդեհիդի** ացետալները և 1,3,3-տրիէթօքսիհեքսեն-4 -ը .

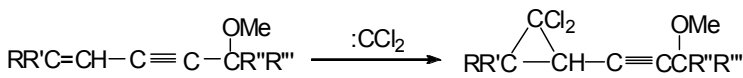


R, R' (ելքը, %). H, Et (47); Me, Et (93); Ph, Et (45);
(MeO)₂CHCH₂, Me (48); (MeO)₂CHCH₂, Me (24):

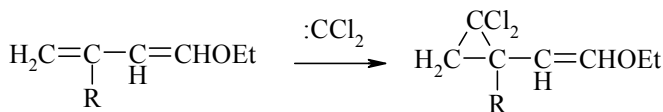
ՄՖԿ-ի պայմաններում բավական լավ են ռեակցում **պարզ վինիլային եթերները**: Դիվինիլեթերն այս դեպքում տալիս է մոնո- և բիս-միացման արգասիքներ:



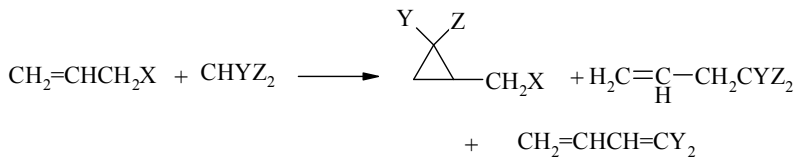
Վինիլացետիլենային սպիրտների պարզ եթերները դիքլորկարբենի ազդեցությամբ առաջացնում են մոնոմիացման արգասիքներ **ըստ կրկնակի կապի**.



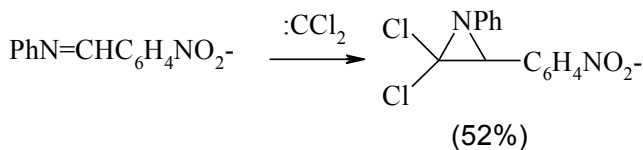
Մակոռչայի առաջարկած պայմաններում **1-էթօքսի-բութադիեն-1,3-ը** և **3-մեթիլ-1-էթօքսիբութադիեն-1,3-ը** միացնում են դիքլորկարբենը **ծայրային կրկնակի կապին**, առաջացնելով 52–59% ելքերով համապատասխան վինիլային եթերները, որոնցում գերակշռում է *տրանս*-ձևը:



Ալիլհալոգենիդները հալոֆորմների և 50%-անոց NaOH-ի ազդեցությամբ ՏԷԲԱԶ-ի ներկայությամբ առաջացնում են ցիկլոպրոպանի, հալոգենալկենի և հալոգենալկադիենի խառնուրդ:

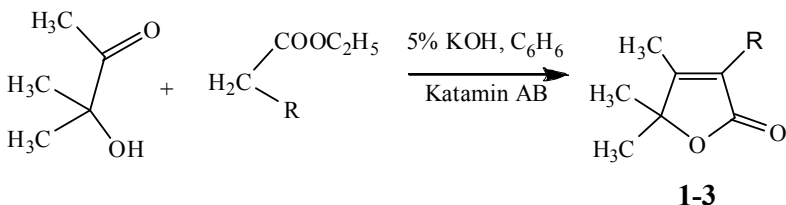


Դիքլորկարբենի օգտագործման մի հետաքրքիր հնարավորություն է նրա փոխազդեցությունը **Շիֆի հիմքերի հետ**, ինչը որոշ դեպքերում բերում է **ազիրիդինների** առաջացմանը:



Գ Լ ՈՒ Խ 3
ՄՖԿ-Ի ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԻՐԱԿԱՆԱՑՎՈՂ
ՉՀԱԳԵՑԱԾ γ -ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ
ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ
(ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՄԱՍ)

**3-Տեղակալված 4,5,5-տրիմեթիլ-2-օքսո-
 2,5-դիհիդրոֆուրանների սինթեզը**



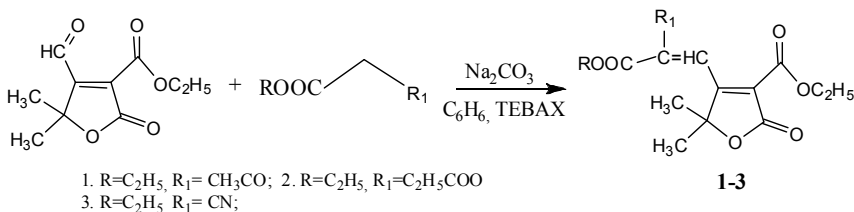
R = CN (1), CH₃C(=O) (2), COOC₂H₅ (3)

10,2 գ (0,1 մոլ) դիմեթիլացետիլկարբիմիլի, 0,1 մոլ ցիանքացախաթթվի (1)-, ացետոքացախաթթվի (2)-, մալոնաթթվի (3) էթիլէսթերի, 20 մլ բենզոլի, 20 մլ 5 %-անոց կալիումի հիդրօքսիդի և 4 մլ կատամին ԱԲ-ի խառնուրդը խառնում են 60 – 70 °C ջերմաստիճանում 4 ժամ: Ռեակցիոն խառնուրդը թրվեցնում են (1 : 1) նոսրացված աղաթթվով: Օրգանական շերտը բաժանում են, իսկ ջրայինը՝ լուծահանում են էթերով (3 x 25 մլ): Միացված օրգանական շերտերը չորացնում են մագնեզիումի սուլֆատով: Լուծիչը հեռացնելուց հետո ֆրակցիոնացմամբ առանձնացնում են արգասիքները [30, 31]:

1. 4,5,5-Տրիմեթիլ-2-օքսո-2,5-դիհիդրոֆուրան-3-կարբոնիլ-տրիլ, ելքը 80%, հալման ջերմաստիճանը 63 °C [30, 31]:
2. 3-Ացետիլ-4,5,5-տրիմեթիլ-2-օքսո-2,5-դիհիդրոֆուրան, ելքը 74%, հալման ջերմաստիճանը 48 – 50 °C [30, 31]:

3. Էթիլ 4,5,5-տրիմեթիլ-2-օքսո-2,5-դիհիդրոֆուրան-3-կարբօքսիլատ, ելքը 71%, եռման ջերմաստիճանը 127 – 129°C /2մմ ս.ս. [30, 31]:

Էթիլ 4-ֆորմիլ-5,5-դիմեթիլ-2-օքսո-2,5-դիհիդրոֆուրան-3-կարբօքսիլատի փոխազդեցությունը որոշ C–H թթուների հետ



Էթիլ 4-(2-(էթօքսիկարբոնիլ)-3-օքսոբութ-1-ենիլ)-5,5-դիմեթիլ-2-օքսո-2,5-դիհիդրոֆուրան-3-կարբօքսիլատի ստացումը (1)

1,3 գ (0,01 մոլ) ացետոքացախաթթվի էթիլ էսթերի 15 մլ բենզոլային լուծույթի, 1,06 գ (0,01 մոլ) նատրիումի կարբոնատի և կատալիտիկ քանակությամբ տրիէթիլբենզիլամոնիումի քլորիդի խառնուրդին կաթիլներով ավելացնում են 2,12 գ (0,01 մոլ) էթիլ 4-ֆորմիլ-5,5-դիմեթիլ-2-օքսո-2,5-դիհիդրոֆուրան-3-կարբօքսիլատի 5 մլ բենզոլային լուծույթը: Ռեակցիոն խառնուրդը տաքացնում են 65 – 70°C ջերմաստիճանում 7 ժամ, այնուհետև սառեցնում են, ավելացնում են 15 մլ ջուր: Օրգանական շերտը բաժանում են, իսկ ջրայինը՝ լուծահանում էթերով (3 x 15 մլ): Միացված օրգանական շերտերը չորացնում են մագնեզիումի սուլֆատով: Եթերը հեռացնում են, անջատված բյուրեղները ֆիլտրում: Ստանում են 1,45գ (44,8% ելքով) էթիլ 4-(2-(էթօքսիկարբոնիլ)-3-օքսոբութ-1-ենիլ)-5,5-դիմեթիլ-2-օքսո-2,5-դիհիդրոֆուրան-3-կարբօքսիլատը (1) 195°C հալման ջերմաստիճանով [32]:

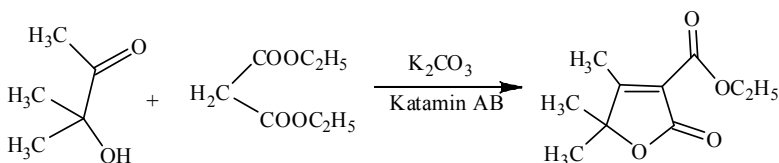
Դիէթիլ 2-((4-(էթօքսիկարբոնիլ)2,2-դիմէթիլ-5-օքսո-2,5-դիհիդրոֆուրան-3-իլ)մէթիլէն) մալոնատի) ստացումը (2)

Համանման ձևով 1,6 գ (0,01 մոլ) մալոնաթթվի էթիլ էսթերի, 1,06 գ (0,01 մոլ) նատրիումի կարբոնատի, տրիէթիլբէնզիլամոնիումի քլորիդի կատալիտիկ քանակության և 2,12 գ (0,01 մոլ) էթիլ 4-ֆորմիլ-5,5-դիմէթիլ-2-օքսո-2,5-դիհիդրոֆուրան-3-կարբօքսիլատի 20 մլ բէնզոլային լուծույթի փոխազդեցության արդյունքում ստանում են 1,38 գ (39% ելքով) դիէթիլ 2-[(4-(էթօքսիկարբոնիլ)2,2-դիմէթիլ-5-օքսո-2,5-դիհիդրոֆուրան-3-իլ)մէթիլէն]մալոնատը (2) 180°C հալման ջերմաստիճանով [32]:

Էթիլ 4-(2-ցիանո-3-էթօքսի-3-օքսոպրոպ-1-էնիլ)-5,5-դիմէթիլ-2-օքսո-2,5-դիհիդրոֆուրան-3-կարբօքսիլատի ստացումը (3)

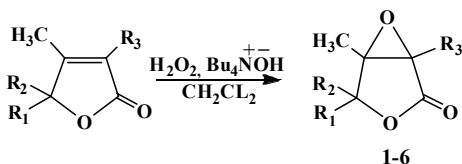
Համանման ձևով 1,13 գ (0,01 մոլ) ցիանքացախաթթվի էթիլ էսթերի, 1,06 գ (0,01 մոլ) նատրիումի կարբոնատի, տրիէթիլբէնզիլամոնիումի քլորիդի կատալիտիկ քանակության և 2,12 գ (0,01 մոլ) էթիլ 4-ֆորմիլ-5,5-դիմէթիլ-2-օքսո-2,5-դիհիդրոֆուրան-3-կարբօքսիլատի 20 մլ բէնզոլային լուծույթի խառնուրդը 4,5 ժամ 65–70°C-ում տաքացնելիս ստանում են 1,4 գ (45,6% ելքով) էթիլ 4-(2-ցիանո-3-էթօքսի-3-օքսոպրոպ-1-էնիլ)-5,5-դիմէթիլ-2-օքսո-2,5-դիհիդրոֆուրան-3-կարբօքսիլատը (3) 200°C հալման ջերմաստիճանով [32]:

Էթիլ 4,5,5-տրիմէթիլ-2-օքսո-2,5-դիհիդրոֆուրան-3-կարբօքսիլատի ստացումը



10,2 *գ* (0,1 *մոլ*) դիմեթիլացետիլկարբինոլի, 20 *գ* (0,125 *մոլ*) մալոնաթթվի դիէթիլէտերի, 6,9 *գ* (0,005 *մոլ*) պոտաշի և 2 *գ* (0,05 *մոլ*) կատալին ԱԲ-ի խառնուրդը արագ խառնման պայմաններում տաքացնում են 80°C ջերմաստիճանում 2 ժամ: Ռեակցիոն խառնուրդը սառեցնում են, թթվեցնում (1 : 1) նոսրացված աղաթթվով մինչև pH 1– 2: Օրգանական շերտը բաժանում են, իսկ ջրայինը՝ լուծահանում են եթերով (3 x 25 *մլ*): Միացված օրգանական շերտերը չորացնում են մագնեզիումի սուլֆատով: Լուծիչը հեռացնելուց հետո մնացորդը թորում են յուղային վակուումով: Ստանում են 16,4 *գ* (ելքը 83%) էթիլ 4,5,5-տրիմեթիլ-2-օքսո-2,5-դիհիդրոֆուրան-3-կարբօքսիլատ եռման ջերմաստիճանը 127–129°C /2մմ ս.ս. [33]:

2-Ֆունկցիոնալ տեղակալված 2-բուտեն-4-օլիդների էպօքսիդացումը



- | | |
|---|--|
| 1. $R_1=R_2=CH_3$, $R_3=COOCH_3$; | 2. $R_1=R_2=CH_3$, $R_3=COOC_2H_5$; |
| 3. $R_1,R_2=(CH_2)_5$, $R_3=COOC_2H_5$; | 4. $R_1=R=CH_3$, $R_3=COCH_3$; |
| 5. $R_1=R_2=CH_3$, $R_3=CONH_2$; | 6. $R_1,R_2=(CH_2)_5$, $R_3=CONH_2$. |

2-Ֆունկցիոնալ տեղակալված 2-բուտեն-4-օլիդի (0,005 *մոլ*) 8*մլ* դիքլորմեթանային լուծույթին ավելացնում են 0,3 *գ* 40%-անոց տետրաբութիլամոնիումի հիդրօքսիդ և 3,3 *մլ* 10%-անոց ջրածնի պերօքսիդ: Ռեակցիոն խառնուրդը շատ արագ խառնում են սենյակային պայմաններում 4 ժամ: Օրգանական շերտը բաժանում են, իսկ ջրայինը՝ լուծահանում դիքլորմեթանով (3 x 5 *մլ*): Միացված օրգանական շերտերը չորացնում են մագնեզիումի սուլֆատով: Լուծիչը հեռացնելուց հետո ստանում են արգասիքները [34]:

1. 1-մեթօքսիկարբոնիլ-4,5,5-տրիմեթիլ-3,6-դիօքսադիցիկլո-
[3.1.0]հեքսան-2-ոն, ելքը 65%, հալման ջերմաստիճանը
61–62 °C [34]:
2. 1-էթօքսիկարբոնիլ-4,5,5-տրիմեթիլ-3,6-դիօքսադիցիկլո-
[3.1.0]հեքսան-2-ոն, ելքը 66%, հալման ջերմաստիճանը
45–46 °C [34]:
3. 1-էթօքսիկարբոնիլ-4,4-պենտամեթիլեն-5-մեթիլ-3,6-դիօք-
սադիցիկլո[3.1.0]հեքսան-2-ոն, ելքը 55%, հալման ջեր-
մաստիճանը 72–73 °C [34]:
4. 1-Ացետիլ-4,5,5-տրիմեթիլ-3,6-դիօքսադիցիկլո[3.1.0]հեք-
սան-2-ոն, ելքը 71%, հալման ջերմաստիճանը 30 °C [34]:
5. 1-Կարբամոիլ-4,5,5-տրիմեթիլ-3,6-դիօքսադիցիկլո[3.1.0]-
հեքսան-2-ոն, ելքը 81 %, հալման ջերմաստիճանը 157 –
158 °C [34]:
6. 1-Կարբամոիլ-4,4-պենտամեթիլեն-5-մեթիլ-3,6-դիօքսա-
դի-ցիկլո[3.1.0]հեքսան-2-ոն, ելքը 89 %, հալման ջերմաս-
տիճանը 215–216 °C [34]:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

Մենագրություններ

1. Starks C. M., Liotta C., Phase transfer catalysis: Principles and technique, N. Y. Acad. Press, 1978.
2. Вебер В., Гокель Г., Межфазный катализ в органическом синтезе. М., “Мир”, 1980.
3. Яновская Л. А., Юфит С. С., Органический синтез в двухфазных системах, М., “Химия”, 1982.
4. Юфит С. С., Механизм межфазного катализа, М., “Наука”, 1984.
5. Хираока М., Краун-соединения, М., “Мир”, 1986.
6. Демлов Э., Демлов З., Межфазный катализ. М., “Мир”, 1987.
7. Гольдберг Ю. Ш., Избранные главы межфазного катализа, Рига, “Зинатне”, 1989.
8. Yadav G. D., Mehta P. H., Haldavanekar, Studies in Surface Science and Catalysis. V. 78, 1993.
9. Bregeault Y.-M., Tnouvenot R., Studies in Surface Science and Catalysis, v. 82, 1994.
10. Shuang Gao, Zuwei Xi, Reaction Controlled Phase-Transfer Catalysis for Epoxidation of olefins, 2008.

Ակնարկային հոդվածներ`

11. Makosha M., Two-phase reactions in the chemistry of carbanions and halocarbenes - a useful tool in organic synthesis. Pure Appl. Chem., 1975, Vol. 43, № 3, p. 439-462
12. Макоша М., Реакции карбанионов и галокарбенов в двухфазных системах. Успехи химии – 1977 – т. 46, № 12 – с. 2174-2202.
13. Brändström A., Principles of phasetransfer catalysis by quaternary ammoniumsalts. – Adv. Phys. Org. Chem. – 1977, Vol 15, p. 267-300.
14. Dehmlow E. V., Advances in phasetransfer catalysis. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1977, Vol. 16, № 8, p. 493-505.

15. Макоша М., Федорыньски М., Генерирование карбенов в двухфазной системе. – ЖВХО им. Менделеева, 1979, т. 24, № 5, с. 466-474.
16. Tundo P., Nucleophilic substitution between gaseous alkyl halide and a solid salt, promoted by phase transfer catalyst// J.Org. Chem., 1979, volume 44, issue 12, pp. 2048–2049.
17. Tundo P., Venturello P. Synthesis, catalytic activity, and behavior of phase-transfer catalysts supported on silica gel. Strong influence of substrate adsorption on the polar polymeric matrix on the efficiency of the immobilized phosphonium salts // J.Am. Chem. Soc., 1979, volume 101, issue 22, pp. 6606–6613.
18. Brändström A. Ion-pair extraction as a tool for the study of mechanisms of reactions relations related to phase transfer catalysis. Pure Appl. Chem., 1982, Vol. 54, № 10, p. 1769-1782.
19. Montanari F., Landini D., Rolla F., Phase – transfer catalysed reactions. Topics in current chemistry. Host quest chemistry, II / Ed. by F. Vögtle. - Berlin, Springer- Verl., 1982, p. 147-200.
20. Bram G., Loupy A., Sansoulety J., Anionic activation by solid–liquid phase transfer catalysis without solvent: an improvement in organic synthesis // Isr. J. Chem., ,1985, volume 26, issue 3, pp. 291–298.
21. Лясек В., Макоша М., Некоторые замечания о механизме межфазного катализа. 1986, т. 31, № 2, с. 144-149.
22. Юфит С. С., Теоретические основы и механизмы МФК. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1986, т. 31, с. 134-144.
23. Бабаян А. Т., Торосян Г. О., Этапы развития метода межфазного катализа. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1986, т. 31, № 2, с. 129-133.
24. Rabinovitz M., Cohen Y., Halpern M. Hydroxide ion intiated reactions under phase transfer catalysis conditions: mechanism and implication. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1986, vol. 25, № 11, p. 960-970.
25. Rodefeld L., Tochtermann W. A new approach to (9Z)-dodec-9-en-12-olide (Yuzu lactone) via phase transfer catalysis cyclization. Tetrahedron 1998, V. 54, Issue 22, p. 5893-5898.

26. Guilet R., Swartzentruber Y., Loupy A., Ameliorations de procedes de synthese d'une lactone bicyclique: le 1-phenyl-2-oxo-3-oxa bicyclo[3.1.0]hexane. *Comp. Rend.-Series II C – Chemistry*, Volume 1, Issue 10, October 1998, p. 651-660.
27. Majumdar K. C., Kundu U. K., Ghosh S., Studies on triacetic acid lactone – annulated heterocycles: synthesis of 3-aryloxy-acetyl-6-methyl-2,3-dihydrothieno[3,2-c]pyran-4-ones by tandem cyclization. *Tetrahedron* 2002, Volume 58, Issue 52 p. 10309-10313.
28. Piao – Yen Lin, Hung-Ming Yang. Kinetics for etherification of sodium o-nitrophenoxide via third-liquid phase – transfer catalysis. *Journal for Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 235, Issues 1-2, 1 July 2005, p. 293-301.
29. Ganapati D. Yadav, Sharad V. Lande. Novelties of kinetics of chemoselective reduction of citronellal to citronellol by sodium borohydride under liquid-liquid phase transfer catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 247, Issues 1-2, 16 March 2006, p. 253-259.
30. Аветисян А. А., Каграманян А. А., Меликян Г. С. Новый метод синтеза Δ^3 -бутенолидов, *Арм. Хим. ж.*, 1985, 38(5), 335–336.
31. Аветисян А. А., Каграманян А. А., Меликян Г. С., Исследования в области ненасыщенных лактонов. Общйй путь синтеза функционально замещенных γ - и δ -лактонов методом межфазного катализа. *Арм. хим. ж.*, 1989, 42 (11), 708-712.
32. Аветисян А. А., Токмаджян Г. Г., Давтян А. Б., Исследования в области ненасыщенных лактонов. Некоторые химические превращения 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида. *Хим. ж. Армении*, 1997, 50 (1-2), с.89-95.
33. Аветисян А. А., Маргарян А. Х., Пириджанян Р. А., Токмаджян Г. Г., Синтез и стереоспецифическое восстановление функционально замещенных бутенолидов. *Международный семинар “Конверсионный потенциал Армении и программы МНТЦ”*, Ереван, 2000 г., ч. I, с. 309-312.
34. Аветисян А. А., Токмаджян Г. Г., Карапетян Л. В., Балаян Л. С., Синтез и некоторые химические превращения бициклических соединений, содержащих конденсированные бутенолидное и оксирановое кольца. *Хим. ж. Армении*, 2010, 63 (1), с. 101-106.

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Կրճատ անվանումների ցուցակ.....	3
Գլուխ 1. Միջֆազային կատալիզի ընդհանուր հիմունքները.....	4
Միջֆազային կատալիզի էությունը և եղանակի	
ստեղծման պատմությունը.....	4
Միջֆազային տեղափոխման կատալիզատորներ	11
1. Չորրորդային օնիումային աղեր.....	11
2. Մակրոցիկլիկ պոլիթերներ (կրաուն-էթերներ և կրիպտանդներ).....	14
3. Բաց շղթայով պոլիթերներ (պոդանդներ).....	17
4. Միջֆազային այլ տեղափոխիչներ	19
I. Հեղուկ – հեղուկ երկֆազ կատալիտիկ համակարգեր.....	22
1. Ռեակցիաներ չեզոք միջավայրում.....	22
2. Ռեակցիաներ ալկալիների խիտ ջրային լուծույթների ներկայությամբ.....	28
II. Հեղուկ – պինդ երկֆազ կատալիտիկ համակարգեր.....	38
III. Այլ կատալիտիկ համակարգեր	41
Հարցեր ինքնաստուգման համար.....	42
 Գլուխ 2. ՄՖԿ-Ի պայմաններում իրականացվող ռեակցիաներ.....	44
1.Նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաներ	44
Անօրգանական անիոնների մասնակցությամբ	
նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաներ	44
Հալոգենաձանցյալների սինթեզ	45
Թիոցիանատների (ռոդանիդների) սինթեզ.....	51
Նիտրիլների սինթեզ.....	52
Ազիդների սինթեզ.....	55
Նիտրոմիացությունների սինթեզ	56
Թիոլների և սուլֆիդների սինթեզ.....	56
Սուլֆոթթթուների սինթեզ.....	57
Օրգանական անիոնների մասնակցությամբ նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաներ.....	58
C-O կապերի առաջացում.....	58
C-S կապերի առաջացում.....	69
C-N կապերի առաջացում.....	71
C-C կապերի առաջացում.....	77

2. Միացումը պարզ և բազմակի կապերին.....	94
Միացում պարզ կապերի հաշվին, ներդրման ռեակցիաներ.....	94
Անիոնների միացումը ածխածին–ածխածին բազմակի կապերին ($C=C$ և $C\equiv C$).....	98
Անիոնների միացումը ածխածին–հետերոատոմ կապերին	105
3.Օքսիդացման ռեակցիաներ.....	117
4.Վերականգնման ռեակցիաներ.....	127
5.Ղիհալոկարբենների միացումը	129
Չհագեցած ածխաջրածինների ղիհալոգենցիկլո- պրոպանացումը.....	131
Ֆունկցիոնալ տեղակալված ալկենների ղիհալոգենցիկլոպրոպանացումը.....	137
Գլուխ 3. ՄՖԳ-ի պայմաններում իրականացվող չհագեցած γ-լակտոնների և նրանց ածանցյալների սինթեզ (փորձնական մաս).....	142
Գրականություն	147

Գ.Գ. ԹՈՔՄԱԶՅԱՆ, Լ.Վ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

**ՄԻՋՖԱԶՍՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԸ ՈՐՈՇ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ
ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ**

Ուսումնական ձեռնարկ

Համակարգչային ձևավորումը՝ **Կ. Չալաբյանի**
Կազմի ձևավորումը՝ **Ա. Ստեփանյանի**

Չափսը՝ 60x84 1/16: Տպ. մամուլ 9,5:
Տպաքանակը՝ 100 օրինակ:

ԵՊՀ հրատարակչություն
Երևան, Ալեք Մանուկյան 1